

Wechselwirkung von Kupfer mit ausgedehnten Defekten in multikristallinem Silicium und Einfluss auf die Rekombinationseigenschaften

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
von Diplom-Naturwissenschaftlerin Denise Kreßner-Kiel
geboren am 8. November 1979 in Räckelwitz

Gutachter: Prof. Dr. Hans Joachim Möller, Freiberg

Prof. Dr. Johannes Heitmann, Freiberg

Tag der Verleihung: 22. Juni 2017

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzung- und Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Ziel der Arbeit	2
1.3 Aufbau der Arbeit	3
2 Defekte im Silicium	5
2.1 Herstellung multikristalliner Solarzellen	5
2.2 Kristalldefekte und Verunreinigungen	7
2.2.1 Versetzungen und Korngrenzen	8
2.2.2 Kupfer und Eisen	11
2.2.3 Einfluss von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff	18
2.3 Ladungsträgerrekombination	19
2.3.1 Rekombinationsmechanismen	20
2.3.2 Rekombination an Versetzungen und Korngrenzen	22
3 Verwendete Charakterisierungsmethoden	27
3.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27
3.2 Bestimmung der Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger	31
3.3 Spektroskopische Ellipsometrie	32
3.4 Photoneninduzierter Stromfluss in Solarzellenstrukturen	34
3.4.1 Prinzip der Light Beam Induced Current - Methode	34
3.4.2 Aufbau und Parameter der Messmethode	35
3.4.3 Beleuchtungsstärke und Lichtfleckgröße	37
3.4.4 Messung des Kurzschlussstroms an Schottky-Strukturen	40
3.5 Bestimmung der Versetzungsdichte	44
3.5.1 Sichtbarmachen der Versetzungen	45
3.5.2 Lichtmikroskopische Aufnahme von Bildserien und Objektzählung	46
3.5.3 Berechnung der Versetzungsdichte aus den Objektdaten	47
3.6 Rekombinationsaktivität von Versetzungen	48

3.6.1	Einfluss der Versetzungsdichte auf die interne Quanteneffizienz	48
3.6.2	Experimentelles Vorgehen zur Korrelation der internen Quanteneffizienz mit der Versetzungsdichte	49
3.7	Rönfluoreszenzmessungen am Elektronenspeicherring	51
4	Proben und Probenherstellung	55
4.1	Auswahl der Proben	55
4.1.1	Blockgegossenes Silicium mit gezielter Verunreinigung	55
4.1.2	Verteilung der Metalle im Block	58
4.1.3	Solarzellenproben	59
4.2	Eindiffusion von Kupfer und Eisen	61
4.2.1	Probenauswahl für die Diffusionsexperimente	61
4.2.2	Aufbringen von Kupfer und Eisen	62
4.2.3	Temperaturschritt	63
4.3	Herstellung von Schottky-Dioden	66
4.3.1	Oberflächenbehandlung	67
4.3.2	Aufbringen der Aluminiumschicht	68
4.3.3	Charakterisierung der Schottky-Strukturen	69
4.4	Anmerkungen zur Probenherstellung	71
5	Ergebnisse blockhöhenabhängiger Untersuchungen	73
5.1	Verteilung von Sauerstoff und Kohlenstoff	73
5.2	Ladungsträgerdiffusionslänge	76
5.3	Interne Quanteneffizienz von Solarzellen	78
5.3.1	Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Solarzellen	78
5.3.2	Verteilung der internen Quanteneffizienz	82
5.3.3	Randregionen geringer Quanteneffizienz	85
5.4	Diskussion	86
6	Lokale Verteilung von metallischen Verunreinigungen	89
6.1	Kupfer und Eisen in hochkontaminiertem Silicium in der Kappenregion	89
6.2	Verteilung von Kupfer und Eisen nach einem Diffusionsschritt	91
6.2.1	Aktivierung von Versetzungen durch Eindiffusion von Metallen	92
6.2.2	Diffusion bei 1180 °C	94
6.2.3	Metallische Ausscheidungen an Versetzungen	96
6.2.4	Metallische Ausscheidungen an Korngrenzen	99
6.3	Diskussion	101
7	Rekombinationsaktivität von Versetzungen	105
7.1	Vorbetrachtung	106
7.2	Ergebnisse zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen	109
7.2.1	Klassifikation der Versetzungsanordnungen	109

7.2.2	Typische Versetzungsanordnungen	111
7.2.3	Versetzungen um Ausscheidungen	116
7.3	Einfluss der lokalen Versetzungsdichte	119
7.3.1	Versetzungsdichte und Rekombinationsstärke	120
7.3.2	Versetzungsdichte und Hintergrunddiffusionslänge	123
7.4	Flächenhafte Betrachtungen	123
7.4.1	Flächenhafte Darstellung der Rekombinationsaktivität von Versetzungen	125
7.4.2	Flächenanteile rekombinationsaktiver Versetzungen	126
7.4.3	Reinigungspotential von Versetzungen	129
7.5	Diskussion	131
8	Einfluss industrieller Prozessierung auf die lokale elektrische Aktivität	135
8.1	Kurzschlussstrom an Korngrenzen	136
8.2	Diskussion	139
9	Zusammenfassung	141
	Literaturverzeichnis	145

Abbildungsverzeichnis

2.1	Versetzungsarten	9
2.2	Partialversetzungen	10
2.3	Temperaturabhängige Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten	14
2.4	Veretzungsanordnung nach Donolato	24
3.1	Absorptionsspektrum	29
3.2	Absorption des Kohlenstoffs bei 1206 cm^{-1}	30
3.3	Kalibrierfaktor für C_s bei 1206 cm^{-1}	30
3.4	Prinzip der spektroskopischen Ellipsometrie	33
3.5	Schematische Messanordnung zur Messung des Kurzschlussstroms	36
3.6	Lichtfleckdurchmesser und Beleuchtungsstärke	38
3.7	LBIC-Topogramm einer unprozessierten Waferprobe	40
3.8	Einfluss der Solarzellenstruktur auf den Kurzschlussstrom	41
3.9	Schichtdickenabhängigkeit des Kurzschlussstroms und der Reflexion	43
3.10	Rückseiteneinfluss bei LBIC-Messungen an Schottky-Proben	44
3.11	Korrelation $IQE(\rho)$	51
3.12	Schematischer Aufbau der Röntgenfluoreszenzmessung	52
4.1	Sägeschema der Siliciumblöcke	57
4.2	Gesamtkonzentrationen von Kupfer und Eisen in den Si-Blöcken	59
4.3	Diffusion von Kupfer und Eisen	65
4.4	Schichtdickenabhängigkeit des Aluminiums von der Sputterzeit	70
4.5	IU-Kennlinien hergestellter Schottky-Dioden	71
5.1	Interstitieller Sauerstoff	74
5.2	Temperaturhistorie der Blockkristallisation	75
5.3	Substitutioneller Kohlenstoff	76
5.4	Blöckhöhenabhängige Diffusionslängen	77
5.5	Mediane der internen Quanteneffizienzen von Zellen aus Referenzblöcken und mit Metall verunreinigten Blöcken	79
5.6	Schlechte Zelle aus dem Cu-Block	80
5.7	Kurzschlussströme und Parallelwiderstände bei ganzflächiger Beleuchtung	81
5.8	Verteilung der Internen Quanteneffizienz in den Zellen	82
5.9	Interne Quanteneffizienz von Zellen aus vergleichbarer Blockhöhe	83

5.10 Kumulierte Häufigkeitsverteilung der IQE-Werte im Blockhöhenbereich um 85 %	85
5.11 Schlechte Körner im Randbereich	86
6.1 EDX-Aufnahme einer mehrfachen metallischen Ausscheidung mit Versetzungen	90
6.2 Versetzungen und Korngrenzen in Nachbarwafern	92
6.3 Diffusion bei 780 °C	93
6.4 Kurzschlussstrom an ausgedehnten Defekten nach Diffusion bei 1180 °C	95
6.5 Diffusion bei 1180 °C (2)	96
6.6 Kurzschlussstrom nach Diffusion bei 1180 °C	96
6.7 XRF-Spektren an metallischen Ausscheidungen	97
6.8 Kupfer und Eisen nach Diffusionschritt	97
6.9 Versetzungsdichte an Ausscheidungen	99
6.10 Metallische Ausscheidungen an einer Korngrenze	100
6.11 Metallische Ausscheidungen an Zwillingskorngrenzen	101
7.1 Vergleich LBIC und XBIC	107
7.2 Verringerter Kurzschlussstrom durch Ansammlung von Kupfer im Volumen . . .	108
7.3 Klassifikation verschiedener Versetzungsanordnungen	110
7.4 Typ A Versetzungen	112
7.5 Normierte Rekombinationsstärken, 91-96 % der Blockhöhe	114
7.6 Normierte Rekombinationsstärken, 83-86 % der Blockhöhe	114
7.7 Normierte Rekombinationsstärken, 48-55 % der Blockhöhe	114
7.8 Hintergrunddiffusionslängen	115
7.9 Hintergrunddiffusionslängen	115
7.10 Hintergrunddiffusionslängen	115
7.11 Rekombinationsaktive lokalisierte Versetzungen	117
7.12 Lokalisierte Versetzungen um Ausscheidungen im Cu-Block	118
7.13 Hintergrunddiffusionslänge und Rekombinationsstärke stark lokalisierter Ver- setzungen.	119
7.14 Einfluss der Versetzungsdichte	121
7.15 Regression der Rekombinationsstärken auf die Versetzungsdichte	121
7.16 Einfluss der Versetzungsdichte bei hohen Metallkonzentrationen	122
7.17 Inaktive Versetzungen	124
7.18 Gammatopogramm	125
7.19 Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Flächenanteile aktiver Versetzungen .	126
7.20 Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Flächenanteile aktiver Versetzungen - Blockmitte	127
7.21 Maximale Hintergrunddiffusionslängen für verschiedene Blockhöhen	128
7.22 Maximale Hintergrunddiffusionslängen in Abhängigkeit der Flächenanteile re- kombinationsaktiver Versetzungen	129

7.23 Anteil aktiver Versetzungen für verschiedene Hintergrunddiffusionslängen, Mit-	
tenregion	130
7.24 Anteil aktiver Versetzungen für verschiedene Hintergrunddiffusionslängen - Block-	
rand	131
8.1 Kurzschlussstrom an einer Korngrenze	136
8.2 Profile des Kurzschlussstroms über eine Korngrenze	137
8.3 Korngrenze im Randbereich des Referenzblocks	138

Tabellenverzeichnis

3.1	Kalibrierfaktoren für FTIR	29
3.2	Messparamter der LBIC-Methode	39
3.3	Parameter der Objekterkennung	47
3.4	Röntgenfluoreszenzlinien	53
4.1	Untersuchte Siliciumblöcke mit angestrebter Metallkonzentration	56
4.2	Verwendete Referenzblöcke	58
4.3	Solarzellenauswahl für lokale Untersuchungen	60
4.4	Diffusionsparameter	63
7.1	Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen - Extremwerte	113

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Flächeninhalt
a	Radius der Elementarzelle
AB	Absorbanz
c	Lichtgeschwindigkeit ($c = 299792458$ m/s)
C_s	substitutioneller Kohlenstoff
c_0	Startkonzentration in der Schmelze bei Kristallisationsbeginn
c_0	mittlere Verunreinigungskonzentration im Kristall
C_s	Finale Konzentration der Verunreinigung im Festkörper
D	Diffusionskonstante (Ladungsträger/Atomsorte)
d	Probendicke
e	Elementarladung ($e = 1,602176565 \times 10^{-19}$ C)
\vec{E}	Jones-Vektor
EBIC	engl.: <i>Electron Beam Induced Current</i>
E_i	Wechselwirkungsenergie im Spannungsfeld einer Versetzung
EQE	externe Quanteneffizienz
EDX	engl.: <i>Eenergy Dispersive X-ray spectroscopy</i>
F	Formfaktor
f	bereits kristallisierte Fraktion
FTIR	engl.: <i>Fourier Transform Infra-Red</i>
G	Generationsrate der Ladungsträgergeneration
$g(r)$	Gewichtungsfunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 4,135667516 \times 10^{-15}$ eVs)
$I(\tilde{\nu}, d)$	Intensität der Lichtstrahlung
I, i	Indexvariable
I_0	Intensität der einfallenden Strahlung
IQE	interne Quanteneffizienz
I_{sc}	Kurzschlussstrom
K_1, I_1	modifizierte Besselfunktion erster Ordnung
K_0	modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung
k_B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 8,6173324 \times 10^{-5}$ eV/K)
k_{eff}	Konzentrationsverhältnis Feststoff zu Schmelze
L	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger
L_0	Hintergrunddiffusionslänge, Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger

	bei verschwindender Rekombination an Oberflächen und Versetzungen
l	Länge des Zylinders
LBIC	engl.: <i>Light Beam Induced Current</i>
ΔN	Anzahl der Versetzungen im Gebiet zwischen r_i und r_{i-1}
$\Delta n/\Delta p$	Überschussladungsträger (Elektronen/Löcher)
n_0/p_0	Konzentration freier Ladungsträger im thermodynamischen Gleichgewicht
O_i	interstitieller Sauerstoff
P	Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom einen bestimmten Platz im Spannungsfeld einer Versetzung einnimmt
P_L	Lichtleistung
R	Reflexion
R_0	Radius der Ladungsträgergeneration
$R(\tilde{\nu})$	Gerätespektrum
R_{Si}	Reflexionskoeffizient von Silicium ($R_{Si} = 0,3$)
RR	Rekombinationsrate der Ladungsträgerrekombination
r	Abstand zur Versetzung
r_p/r_s	Fresnelsche Reflexionskoeffizienten
RR_l	Linienrekombinationsrate
RR_s	Oberflächenrekombinationsrate an der Zylinderoberfläche
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$S(\tilde{\nu})$	Probenspektrum
SPV	engl.: <i>Surface PhotoVoltage</i>
T	Temperatur
$T(\tilde{\nu})$	wellenzahlabhängige Transmission
t	Zeit
U	Umfang
V	Volumen der Elementarzelle
ΔV	Oberflächenphotospannung
XBIC	engl.: <i>X-ray Beam Induced Current</i>
z	Abstand bis zur Oberfläche
$\alpha(\tilde{\nu})/\alpha(\lambda)$	wellenzahl-/wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient
$1/\alpha$	Eindringtiefe des Laserlichts
δ	Phase der Welle
Δ	Phasenverschiebung $\delta_s - \delta_p$, ellipsometrischer Winkel
ϵ	Zylinderradius
Γ	normierte Rekombinationsstärke von Versetzungen
γ	Linienrekombinationsgeschwindigkeit, Rekombinationsstärke von Versetzungen
λ	Wellenlänge
μ, k	Parameter aus der Fouriertransformation
Ω_{eff}	Eingestrahelter Photonenfluss

Φ_0	Einfallswinkel
Ψ_0	ellipsometrischer Winkel
φ	Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit an der Oberfläche
ρ	Versetzungsdichte
τ	Ladungsträgerlebensdauer
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
X	Änderung der Polarisierung

1 Einleitung

Strukturelle Defekte und der Eintrag von Fremdatomen sind bei der konventionellen gerichteten Kristallisation zur Herstellung multikristallinen Siliciums für die Photovoltaik unvermeidbar. Metallische Verunreinigungen und deren Wechselwirkungen mit strukturellen Defekten wie Korngrenzen und Versetzungen gelten jedoch als bekannte Ursachen für die Erhöhung der Rekombinationsaktivität im Material und damit für Wirkungsgradverluste. Mit dem Ziel, bestehende Herstellungsmethoden hochwertiger Solarzellen hinsichtlich der Kristallisationsbedingungen bei möglichst niedrigen Kosten und geringem Energieaufwand weiter zu optimieren, herrscht stets großes Interesse darin, zugrunde liegende Ursachen und Mechanismen der Effizienzverminderung besser zu verstehen.

Dieses einleitende Kapitel zeigt Schwerpunkte der Thematik auf und gibt einen Einblick in die Motive, die speziell zu der bearbeiteten Aufgabenstellung geführt haben. Das daraus entstandene Ziel der Arbeit wird dargelegt. Der Aufbau der Arbeit im Detail wird ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt.

1.1 Motivation

Korngrenzen und Versetzungen wirken während temperaturabhängiger Diffusionsprozesse als Senken für metallische Fremdatome wie Kupfer und Eisen. Gleichzeitig stellen sie potentielle Quellen von Fremdatomen dar, die während der Einwirkung hoher Temperaturen ins Volumen entlassen werden. Noch immer ist nicht befriedigend geklärt, in welchem Maße speziell Übergangsmetalle diese Defekte dekorieren und wie stark sie damit die Rekombinationsaktivität der ausgedehnten Defekte erhöhen. Es wird von einer Abhängigkeit von den Abkühlbedingungen, dem Vorrat an Fremdatomen, sowie der Dichte und Art der strukturellen Defekte ausgegangen. Sicher ist, dass metallische Fremdatome eine Ursache für stark verringerte Ladungsträgerdiffusionslängen darstellen. Für monokristallines Silicium werden in der Literatur Eisenkonzentrationen in interstitieller Form beziehungsweise als Eisenborpaare im Bereich 10^{11} - 10^{13} cm^{-3} berichtet (BUONASSISI et al., 2005). Eisenatome in höheren Konzentrationen liegen in Form von Agglomeraten oder Präzipitaten vor, die als etwas weniger schädlich für die Solarzelle eingestuft werden. Bei Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-3} interstitiellem Eisen beziehungsweise 10^{13} cm^{-3} Eisenborpaaren reduziert sich die Ladungsträgerdiffusionslänge bis auf 50 μm , was einer Ladungsträgerlebensdauer von

etwa einer Mikrosekunde entspricht und für photovoltaische Anwendungen mit vernünftigem Wirkungsgrad deutlich zu gering ist. Für die Gesamtkonzentration an Eisen ermittelten MACDONALD et al. (2002) Werte von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $4,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (ISTRATOV et al., 2003). Eisen ist für seine schädliche Wirkung im Solarsilicium bekannt und wird bis heute stark beforscht (zum Beispiel ZIERER, 2014).

Auch Kupfer gilt als lebensdauerlimitierende Verunreinigung, wenngleich sein negativer Effekt auch als schwächer eingeschätzt wird. Untersuchungen an gezielt mehrfach verunreinigtem Silicium zeigten jedoch, dass die negativen Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der Solarzellen sich verstärken, wenn bei der Kristallisation zusätzlich zu Eisen auch Kupfer zur Schmelze zugesetzt wurde (REIS et al., 2009). Mikroskopische Untersuchungen zeigten weiterhin, dass von Wechselwirkungen zwischen Eisen und Kupfer während des Ausscheidungsprozesses auszugehen ist. In blockgegossenem multikristallinem Silicium ermittelten beispielsweise MACDONALD et al. (2002) eine Gesamtkonzentration an Kupferatomen von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise Konzentrationen kleiner als $2,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (ISTRATOV et al., 2004).

Insbesondere Kupfer wird durch seine hohe Diffusivität schnell ins Material eingetragen. Die Optimierung industrieller Herstellung von kristallinen Siliciumsolarzellen zielt daher darauf ab, sowohl den Eintrag schädlicher Verunreinigungen als auch die Wirkung vorhandener Fremdatome zu verringern. Hierfür ist jedoch umfangreiches Wissen zur Wirkungsweise und zur Stärke der Effekte auf mehreren Größenskalen notwendig.

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zum Verständnis der Verteilung und Wirkung von Kupfer sowie von Eisen in multikristallinem Silicium zu leisten. Insbesondere sollten dabei die Wechselwirkungen der beiden Metalle mit den Versetzungen und den Korngrenzen betrachtet werden. Den Schwerpunkt der Arbeit bildeten umfangreiche Untersuchungen zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen in Solarzellen, die aus verschiedenen, teilweise bei der Kristallisation mit Metallen verunreinigten Blöcken, hergestellt wurden.

Höhenabhängige optische und elektrische Messungen an den verschiedenen Blöcken bildeten die Ausgangsbasis für weitere lokale Untersuchungen. Lokale Untersuchungen sind aufgrund des hohen präparativen und zeitlichen Aufwandes nicht für jeden Ort im Block möglich. Daher wurden für drei verschiedene Blockhöhen mehrere charakteristische Stichproben ausgewählt, die für die Gewinnung lateral-örtlich aufgelöste Informationen zur Verteilung und Wirkung von Defekten genutzt wurden. Mittels optischer Lichtmikroskopie wurden strukturelle Defekte lokalisiert. Die Messung der internen Quanteneffizienz beziehungsweise des Kurzschlussstroms gab Aufschluss über das lokale Rekombinationsverhalten. Zusätzlich zur Charakterisierung von Wafern und Zellen der Modellmaterialien wurden Diffusionsexperimente durchgeführt, die die Abhängigkeit der Verteilung und der Wirkung der metallischen Fremd-

atome von der Abkühlung des Siliciums zeigen. Mit örtlich hochauflösender, hochenergetisch angeregter Röntgenfluoreszenzanalyse wurden metallische Verunreinigungen nachgewiesen. Die Rekombinationseigenschaften wurden mit der LBIC-Methode untersucht. Weiterhin wurde eine Methode entwickelt, mit der sich der Einfluss industrieller Prozessierung auf die lokale Ladungsträgerrekombination anhand von Nachbarwafern untersuchen lässt.

1.3 Aufbau der Arbeit

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit orientiert sich an inhaltlichen Gesichtspunkten. Zum einen spiegelt sie die Vorgehensweise bei den Untersuchungen wieder. Zum anderen wurden Untersuchungen aus unterschiedlichen Perspektiven, an prozessierten Solarzellen, unprozessiertem Material und auch gezielt im Labor kontaminiertem Material durchgeführt. Ergebnissen blockhöhenabhängiger Untersuchungen folgen Erkenntnisse zu lokalen Verunreinigungen von Metallen. Der Einfluss industrieller Prozessierung wurde an Parallelwafern untersucht. Ein gesondertes Kapitel stellt die Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen in den Solarzellen vor.

In Kapitel 2 werden zunächst wichtige Grundlagen und Zusammenhänge zu Defekten in multikristallinem Silicium und Rekombinationsmechanismen erläutert. Insbesondere wird dabei auf die Verunreinigung des Siliciums mit Kupfer und Eisen eingegangen.

Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Charakterisierungsmethoden. Schwerpunktmäßig sind Messverfahren erläutert, die zur Lösung der Aufgabenstellung eingesetzt wurden. Dazu zählen insbesondere die Messung des Kurzschlussstroms beziehungsweise der internen Quanteneffizienz mit der LBIC-Methode (*Light Beam Induced Current*), die FTIR-Spektroskopie (*Fourier Transform Infra-Red*), die mikroskopische Bildaufnahme und die Ermittlung der Versetzungsdichte sowie die Bestimmung der Rekombinationsaktivität von Versetzungen und der Hintergrunddiffusionslänge.

Für die Untersuchungen wurden Wafer- und Solarzellenproben aus multikristallinen Siliciumblöcken verwendet, die in einer speziellen Kristallisationsanlage für Forschungszwecke hergestellt worden sind. Kapitel 4 fasst das Probenmaterial, die Herkunft und die Präparation der Proben sowie die Verwendung im Einzelnen zusammen.

In Kapitel 5 werden blockhöhenabhängige Ergebnisse zur Verteilung von interstitiellem Sauerstoff und substitutionellem Kohlenstoff sowie der höhenabhängigen Ladungsträgerdiffusionslängen für die verschiedenen, teilweise mit Metallen verunreinigten Modellmaterialien dargestellt. Des Weiteren wird auf die internen Quanteneffizienzen der Solarzellen und die laterale Verteilung von Defekten eingegangen. Anhand der dargestellten Ergebnisse werden die messbaren Einflüsse der Metalle auf die Siliciumblöcke und die daraus gefertigten Solarzellen diskutiert.

Bei der Prozessierung von Solarzellen aus einem Siliciumblock ist aufgrund der Temperatureinwirkung mit einer Umverteilung von Fremdatomen zu rechnen. Im Kapitel 6 werden Ergebnisse zum Nachweis von Metallen beziehungsweise Messungen des Kurzschlussstroms in Proben dargestellt, die einer Diffusionsbehandlung bei 780 °C beziehungsweise 1180 °C zur gezielten Kontamination mit Metallen ausgesetzt wurden. Über Beobachtungen ausgeschiedener Metalle in den unprozessierten Modellmaterialien wird ebenfalls berichtet. Das Ziel war es, Zusammenhänge mit dem Vorhandensein von Korngrenzen und Versetzungen aufzuzeigen.

Ein Maß für den schädlichen Einfluss von Versetzungen auf die lokale Quanteneffizienz von prozessierten Solarzellen ist die normalisierte Rekombinationsstärke Γ . Das Modell zur Bestimmung dieser dimensionslosen Größe in Abhängigkeit von der Verringerung der Ladungsträgerdiffusionslänge und der Versetzungsdichte wurde von DONOLATO (1998b) entwickelt und später von RINIO et al. (2002) auf die interne Quanteneffizienz von Solarzellen übertragen. In Kapitel 7 werden Ergebnisse stichprobenhafter Untersuchungen an Solarzellen der beschriebenen Modellmaterialien vorgestellt. In Abhängigkeit von ihrer Lage im Block, des Typs der Versetzungsanordnung und der intentionalen Verunreinigung wurden die ermittelten Rekombinationsaktivitäten und Hintergrunddiffusionslängen in Kategorien aufbereitet und gegenübergestellt. Da stets nur ein Teil der Versetzungen überhaupt rekombinationsaktiv ist, wurde die Abhängigkeit des aktiven Anteils am Gesamtinventar der Versetzungen von der Art der eingebrachten Verunreinigung untersucht. Es wurden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den verschiedenen verunreinigten Materialien herausgearbeitet.

In Kapitel 8 wird ein methodischer Ansatz aufgezeigt, mit dem die Effekte industrieller Prozessierung auf die lokale Effizienz in der direkten Umgebung von Korngrenzen und Versetzungen untersucht werden können. Die vergleichenden Untersuchungen mit der LBIC-Methode wurden hierfür an Solarzellenproben der Modellmaterialien und an den entsprechenden unprozessierten Parallelwafern durchgeführt. Das Verfahren wurde zunächst an Korngrenzen getestet.

Die präsentierten Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten werden im Kapitel 9 zusammengeführt.

2 Defekte im Silicium

In einem kurzen Abriss führt dieses Kapitel in die für diese Arbeit relevanten Themen ein. Es werden offene Fragen aufgeführt, an denen sich die Aufgabenstellung orientierte. Schwerpunktmäßig wird auf diejenigen Defekte und Wirkmechanismen eingegangen, die für die durchgeführten Untersuchungen bedeutungsvoll waren. Eine ausführlichere Übersicht über Eigenschaften und Wechselwirkungen verschiedenartiger Defekte wurde beispielsweise von Pizzini publiziert (PIZZINI, 2002).

2.1 Herstellung multikristalliner Solarzellen

Die Effektivität von Solarzellen hängt davon ab, wie groß die Lebensdauer, beziehungsweise die Diffusionslänge der vom Sonnenlicht erzeugten Ladungsträger im Silicium ist. Diese werden in der Basis der pn-Diode erzeugt und müssen zum Emitter diffundieren. Dort werden sie durch das elektrische Feld am pn-Übergang getrennt und können schließlich in den angelegten Stromkreis abfließen. Eine Forderung an die Produktion von Solarzellen ist es daher, das Material möglichst frei von Verunreinigungen, sowie Kristalldefekten herzustellen. Diese Defekte führen häufig zur eingeschränkten Bewegung der Ladungsträger. Mit den heutigen Techniken sind in der Praxis jedoch stets verschiedenartige Defekte im Siliciumkristall, beziehungsweise in den Solarzellen, zu erwarten. Durch gute Kenntnis über die Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen und dem Eintrag, sowie der Beseitigung von Verunreinigungen lässt sich die Produktion von Solarzellen im Hinblick auf deren möglichst hohe Effizienz optimieren.

Blockgussverfahren. Kristallines Solarsilicium wird industriell mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Gängige Herstellungsverfahren sind in detaillierter in verschiedenen Quellen erläutert (CISZEK et al., 1979; CISZEK, 1984; KOCH et al., 2003). Für multikristallines Silicium ist das Bridgman-Verfahren von besonderer Bedeutung. Zur gerichteten Erstarrung wird weiterhin das Blockgussverfahren genutzt, mit dem auch das in dieser Arbeit untersuchte Silicium kristallisiert wurde. Das geschmolzene Rohmaterial wird dabei in einem Quarztiegel kristallisiert, der mit Siliciumnitrid (Si_3N_4) beschichtet ist. Beim Blockgussverfahren erfolgt der Schmelzvorgang in einem separaten Quarztiegel. Die Erstarrung erfolgt gerichtet von unten nach oben mit Erstarrungsgeschwindigkeiten im Bereich von Zentimetern pro Stunde, wobei beim Blockgussverfahren mit höheren Geschwindigkeiten erstarrt wird als beim

Bridgeman-Verfahren. Beim Erstarrungsvorgang kommt es zu thermischen Spannungen im Kristall, die beispielsweise durch den Einbau von Versetzungen teilweise abgebaut werden. Auch Korngrenzen und Fremdatome beziehungsweise deren Ausscheidungen sind Defekte, die den blockierstarrten Kristall folgenreich stören können.

Bereits im Ausgangsmaterial sind Verunreinigungselemente enthalten. Während des Kristallisationsprozesses werden vor allem durch den verwendeten mit Siliciumnitrid beschichteten Quarztiegel weitere Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Metalle eingetragen. Auch im Verlauf der sich anschließenden Prozesskette zur Herstellung der fertigen Solarzellen, bei der auch Techniken zur Reinigung des Materials eingesetzt werden, kann das Material weiter kontaminiert werden (ISTRATOV et al., 2000). Kohlenstoff stammt häufig aus diversen Graphitelementen, wie Isolationseinbauten und Heizelementen und wird über die Bildung von Kohlenmonoxid in der Gasphase eingebracht. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird das Silicium überwiegend p-dotiert. Üblicherweise wird dem Rohmaterial dazu vor dem Schmelzvorgang Bortrioxid zugegeben. Typische Borkonzentrationen bewegen sich um $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, was mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von etwa $1 \Omega\text{cm}$ einhergeht (KOCH et al., 2003).

Prozessierung von Solarzellen. Aus einem Siliciumblock werden zunächst mehrere vertikale Säulen mit den angestrebten Abmessungen der Solarzellen herausgesägt, die im Anschluss in dünne Scheiben von etwa 200-250 μm gesägt werden. Ein Ätzvorgang dient zur Beseitigung von Sägeschäden und zur Texturierung, die Reflexionsverluste während des Betriebs der späteren Solarzellen verringert.

Zur Herstellung des flächigen pn-Überganges, in dem sich durch das Erzeugen von Überschussladungsträgern ein elektrisches Feld aufbaut, werden die Siliciumscheiben einer einseitigen Eindiffusion von Phosphor ausgesetzt, was zu einer Überkompensation der Bortodierung in den obersten 200-400 nm führt. An der nun n-dotierten Emitterschicht bildet sich eine Raumladungszone aus. Um ohmsche Leistungsverluste zu minimieren wird der Emitter üblicherweise mit etwa 10^{20} cm^{-3} sehr hoch dotiert. Die Phosphordiffusion erfolgt bei einem konventionellen Industrieprozess üblicherweise in einem phosphorhaltigen Gasgemisch bei sehr hohen Temperaturen bis etwa 900 °C über einen Zeitraum von mehreren Minuten, zum Beispiel 30 min. Während des Temperaturschritts findet wegen der höheren Löslichkeit der Metalle in der nun hoch mit Phosphor dotierten Schicht an der Oberfläche eine Diffusion der Metalle zur Waferoberfläche statt. Der Vorgang wird als Phosphorgettern bezeichnet. Ein großer Teil der Verunreinigungen bleibt jedoch im Volumen zurück und kann während der Abkühlphase teilweise zu Versetzungen und Korngrenzen wandern und dort zur Erhöhungen der Rekombinationsaktivität beitragen. Das entstandene Phosphorsilikatglas auf der Oberfläche wird während des anschließenden Ätzens in wässriger Flusssäurelösung entfernt. Nach einem weiteren Schritt, in dem eine wasserstoffhaltige Siliciumnitridschicht zur Passivierung der Oberfläche und als Antireflexschicht aufgebracht wird, werden im Siebdruck-

verfahren metallhaltige Pasten auf die Siliciumscheiben aufgebracht. Es folgt eine weitere Temperaturbehandlung während der Feuerung des Vorderseiten- und Rückseitenkontaktes für eine gute Verbindung zwischen den Kontakten und dem Silicium bei etwa 700-800 °C für mehrere Sekunden. Für den Kontakt auf der Vorderseite wird üblicherweise eine silberhaltige Paste verwendet. Für den Rückseitenkontakt wird eine Aluminiumpaste verwendet. Der Vorderseitenkontakt wird in dünnen Linien, den *Busbars* und *Gridfingern* aufgebracht. Die Aluminiumpaste auf der Rückseite wird etwa 30 µm dick ganzflächig aufgetragen, enthält jedoch auch zwei Silberstreifen zur Kontaktierung. Durch das Feuern entsteht an der Rückseite eine hoch p-dotierte Schicht, an der sich ein elektrisches Feld, das *Back Surface Field*, ausbildet. Die Rekombination an der Rückseite der Solarzelle wird dadurch verringert. Analog zum Phosphorgettern kommt es wegen der höheren Löslichkeit der Metalle in der Al:Si Schmelze während des Feuerns zum Aluminiumgettern.

Die Übergangsmetalle diffundieren im Silicium im Allgemeinen sehr schnell. Insbesondere der Phosphordiffusionsschritt ist daher als entscheidender Prozessschritt für die Umverteilung von metallischen Verunreinigungen anzusehen. Es ist bekannt, dass die Phosphorgetterung deutlich zur Verbesserung der Materialqualität beitragen kann (GRAFF, 1989). Allerdings konnte WILLEKE (2009) zeigen, dass Temperaturen über 900 °C zur Erhöhung der Rekombinationsaktivität von Versetzungen sowie dem umgebenen Materials führen. Unumstritten ist, dass stets Verunreinigungen wie Metalle im Material zurückbleiben und zur Verminderung der Effizienz des fertigen Produktes Solarzelle beitragen. Die Diffusion zur Waferoberfläche ist durch die Wechselwirkungen mit ausgedehnten Defekten limitiert, welche die Mobilität von metallischen Verunreinigungen einschränkt (SEIBT et al., 2006). Dem interstitiellen Sauerstoff widmeten sich LU et al. (2003). Die Autoren berichteten, dass nach der Prozessierung von Wafern zu Solarzellen, die Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs in intragranulären Regionen stärker zurückgeht als an den Korngrenzen. SCHULTZ et al. (2006) untersuchten den Einfluss des Phosphorgetterns auf die Lebensdauern und kommen zu dem Schluss, dass diese auch nach dem Getterschritt in der von DONOLATO (1998b) beschriebenen Weise von der Versetzungsdichte abhängt (siehe Abschnitt 3.6.1).

Die Herstellung von Solarzellen werden hinsichtlich des Eintrags von Verunreinigungen ständig kontrolliert. Mit dem Ziel, die Qualität der Zellen zu erhalten und sogar zu steigern, wird industrienah an den Wirkungen von Defekten, sowie den Wechselwirkungen zwischen den Defekten geforscht.

2.2 Kristalldefekte und Verunreinigungen

Silicium ist ein indirekter Halbleiter mit vier kovalent gebundenen Nachbarn. Im idealen Kristall beträgt die Breite der Bandlücke 1,12 eV. Sowohl intrinsische, als auch extrinsische Defekte können elektronische Zustände in dieser Bandlücke hervorrufen, deren Wirkung haupt-

sächlich durch die jeweilige energetische Lage in der Bandlücke bestimmt wird. Unter intrinsischen Defekten versteht man Gitterfehler wie Selbstinterstitielle (Eigenzwischengitteratome), sowie Vakanzen (Leerstellen). Als extrinsische Defekte bezeichnet man dagegen Fremdatome, die sowohl substitutionell (auf den Silicium-Gitterplätzen), als auch interstitiell (auf Zwischen-gitterplätzen) sitzen können. Durch gezieltes Einbringen von Dotierelementen wie Bor, beziehungsweise Phosphor nahe der Bandkanten kann Silicium zur Verbesserung der Leitfähigkeit gezielt dotiert werden (siehe Abschnitt 2.1). Die Dotierelemente werden aufgrund ihrer Nähe zur Bandkante bei Raumtemperatur als vollständig ionisiert und nicht rekombinationsaktiv angenommen. Dagegen gelten Verunreinigungsatome wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff als rekombinationsaktiv und 3d-Übergangsmetalle wie Eisen und Kupfer als besonders rekombinationsaktiv. Die energetischen Lagen letztgenannter Störzentren liegen hier oft sehr tief in der Bandlücke (GRAFF, 1989).

In multikristallinem Silicium existieren wesentlich mehr Defekte als in monokristallinem Silicium. Neben Fremdatomen sind hier besonders die Wechselwirkungen von Verunreinigungsatomen mit ausgedehnten strukturellen Defekte wie Versetzungen und Korngrenzen zu berücksichtigen. Die Verunreinigungsatome liegen zunächst entsprechend ihrer Löslichkeit in gelöster Form vor und sammeln sich teilweise während des Abkühlvorgangs an den ausgedehnten Defekten an. Fremdatome und ausgedehnte Defekte limitieren die Diffusionslänge, beziehungsweise die Lebensdauer der Ladungsträger teilweise stark. LAWERENZ et al. (2000) haben zum Beispiel dargestellt, wie Versetzungen im Silicium lokal zur Verringerung der Diffusionslänge beitragen und brachten dies in Zusammenhang mit segregiertem Sauerstoff, was auf Wechselwirkungen zwischen Veretzungen und den Verunreinigungsatomen hinweist. Als stark rekombinationswirksam gelten insbesondere metallische Übergangselemente wie Kupfer, Eisen, Chrom, Nickel und andere. Es ist weiterhin bekannt, dass die Erscheinungsform von Defekten und ihre Wirkung stark von ihrer Co-Existenz und der Interaktion mit anderen Defekten abhängig sein können. Bei der Interpretation von Untersuchungen am Material müssen diese Faktoren unter Umständen in die Überlegungen einbezogen werden. Der Fokus dieser Arbeit lag insbesondere auf der Verunreinigung des Siliciums durch Eisen und Kupfer und den Wechselwirkungen mit ausgedehnten Defekten. Eine detaillierte Übersicht über die Wirkung verschiedener metallischer Verunreinigungen geben beispielsweise PIZZINI (1982) sowie ISTRATOV et al. (2006).

2.2.1 Versetzungen und Korngrenzen

Bei Versetzungen handelt es sich um ausgedehnte Liniendefekte, die durch plastische Verformung beim Vorgang der Erstarrung zum Abbau starker lokaler Verspannungen thermischen Ursprungs beitragen. Die Auftretenshäufigkeit der Versetzungen hängt somit von der Herstellung des Kristalls ab. Versetzungslinien unterscheiden sich stark in Hinblick auf ihre Länge und ihre Anordnung. Gemeinsam ist ihnen jedoch, dass sie stets an einer gestörten Stelle im

Kristall enden, beispielsweise an einer anderen Versetzung oder einer Korngrenze. In der unmittelbaren Umgebung einer Versetzungslinie sind die Atome von ihren Plätzen delokalisiert, was ein Spannungsfeld hervorruft und mit der Getterwirkung von Versetzungen für Fremdatome in Verbindung gebracht wird. In der weiteren Umgebung der Versetzungslinien unterscheidet sich der versetzte Kristall vernachlässigbar wenig vom idealen Kristall, insofern dort keine anderen Defekte vorhanden sind. Die atomare Anordnung im Versetzungskern charakterisiert die Versetzung und bestimmt die Eigenschaften der Versetzung. Neben Mischformen treten vor allem Stufen- und Schraubenversetzungen auf, die die Grundtypen von Versetzungen darstellen. Eine Versetzung kann durch die Lage der Versetzungslinie und des Burgers-Vektors charakterisiert werden. Der Burgers-Vektor kann dabei als die Verschiebung der Kristallteile zwischen gestörtem und ungestörten Kristall verstanden werden. Die Ermittlung desselben erfolgt über den Burgers-Umlauf, der um die Versetzungslinie im gestörten und ungestörten Kristall vollzogen wird. Die Stufenversetzung zeichnet sich durch eine zusätzliche Teilebene im Atomgitter, beziehungsweise durch das Fehlen einer solchen aus. Die Versetzungslinie steht senkrecht zum Burgersvektor. Bei der Schraubenversetzung ist der Kristall entlang einer Schnittebene im Inneren verschoben. Die Versetzungslinie steht hier parallel auf dem Burgers-Vektor. Der Versetzungscharakter einer Mischform-Versetzung ist ortsabhängig. Der Burgers-Vektor einer Versetzung ist stets konstant. Als vollständig wird eine Versetzung bezeichnet, wenn dabei dessen Betrag der Gitterkonstante entspricht. Abbildung 2.1 zeigt die atomistischen Anordnungen (a) einer Stufenversetzung, (b) einer Schraubenversetzung und (c) einer gemischten Versetzung (GOTTSTEIN, 2007).

Durch Aufspaltung einer 60° -Versetzung, deren Versetzungslinie in einem Winkel von 60° zum Burgers-Vektor steht, kann ein Stapelfehler entstehen. Es handelt es sich hierbei um einen zweidimensional ausgedehnten Defekt. Die resultierenden Teilversetzungen werden Shockley-Partialversetzungen genannt. Durch die Aufspaltung entstandene ungesättigte Bindungen (dangling bonds) werden zum großen Teil durch die Neubildung von kovalenten Bindungen im Kristall gesättigt. Es bleiben dennoch freie Bindungen übrig, die bei hohen Temperaturen

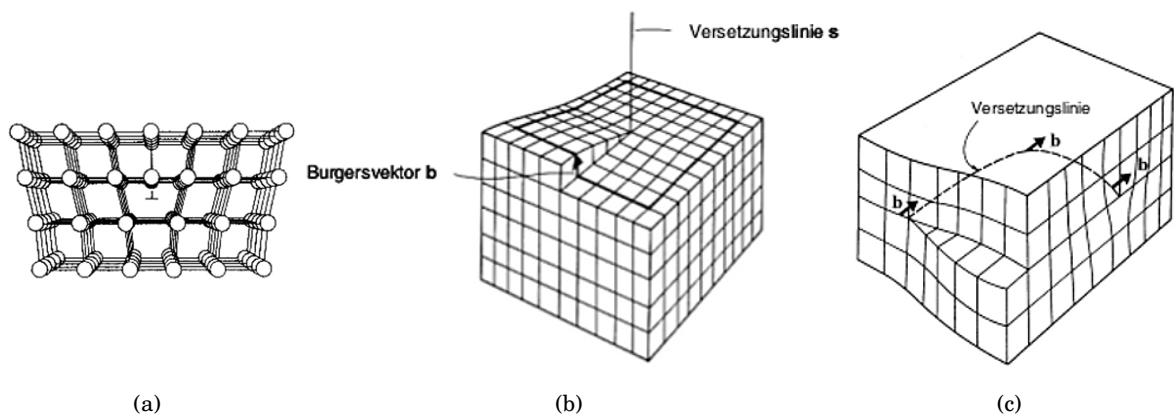


Abbildung 2.1: Atomare Anordnungen verschiedener Versetzungsarten (a) Stufenversetzung (b) Schraubenversetzung (c) Mischform (GOTTSTEIN, 2007).

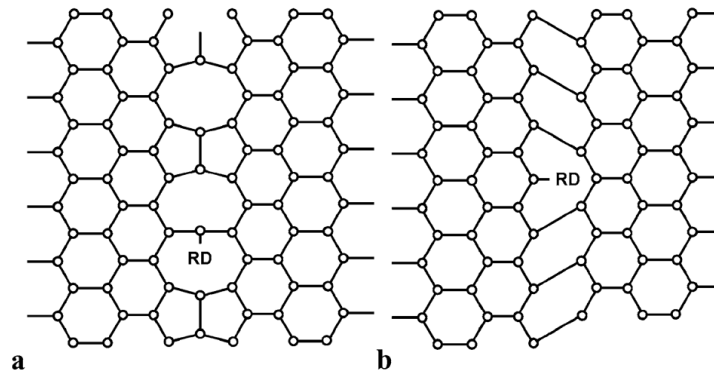


Abbildung 2.2: Aufgespaltene 60°-Partialversetzung in eine 30°- (links) und eine 90°-Shockley-Partialversetzung (rechts) mit rekonstruiertem Versetzungskern. RD markieren verbliebene Defektstellen (SEIBT et al., 2009).

mobil sind und mit Wechselwirkungen mit Fremdatomen in Verbindung gebracht werden. Sie gelten weiterhin als Ursache tiefer Störstellen in der Bandlücke, die mit Versetzungen in Zusammenhang stehen. Nach SEIBT et al. (2009) stellen derartig aufgespaltene Versetzungen die in Solarsilicium am häufigsten auftretende Versetzungsart dar (Abbildung 2.2).

Der Großteil der Versetzungen bildet sich während des Abkühlprozesses oberhalb von 600 °C direkt im Anschluss an die Kristallisation aus (SEIBT et al., 2009). Die Entstehung von Versetzungen während des Kristallwachstums, die Versetzungsbewegung und die Versetzungsmultiplikation bestimmen die Verteilung der Versetzungen im Siliciumkristall und sind detailliert in verschiedener Literatur dargelegt worden (zum Beispiel ASHCROFT & MERMIN, 2007; MÖLLER et al., 2009). Die Aufklärung der Struktur einzelner Versetzungen ist sehr aufwändig und kann mit der Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen, was jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit war. Stattdessen wurden Untersuchungen insbesondere hinsichtlich der Versetzungsdichte sowie der elektrischen Wirkung von Versetzungsansammlungen durchgeführt. Als *Versetzungscluster* werden dabei Anordnungen von Versetzungen bezeichnet, in denen sich viele Versetzungen auf kleinem Raum zusammenballen. Als *Versetzungsdichte* soll weiterhin „die Summe der Weglängen aller in einem gegebenen Volumen liegenden Versetzungen, geteilt durch dieses Volumen.“ verstanden werden (RINIO, 2004, S. 26). Die Versetzungsdichten schwanken lokal stark über mehrere Größenordnungen und liegen im realen Kristall im Bereich zwischen 10^2 - 10^{12} cm⁻² (ASHCROFT & MERMIN, 2007). Experimentell wird jedoch die Anzahl der Durchstoßpunkte pro Quadratzentimeter Probenoberfläche bestimmt, die durch Ätzen sichtbar werden (siehe Abschnitt 3.5). Als üblich für gemessene Versetzungsdichten industriell gefertigten Solarsiliciums gelten Werte bis etwa 10^7 cm⁻².

Korngrenzen gehören ebenfalls zur Gruppe der ausgedehnten Defekte. Sie können als Region mit sehr hoher Fehlstellendichte beschrieben werden. Korngrenzen im multikristallinen Silicium trennen Körner unterschiedlicher Kristallorientierung, wobei die Korngrößendurchmesser vom Nanometer- bis in den Zentimeterbereich schwanken können. Korngrenzen können sowohl die Bewegung der Versetzungen beeinflussen, als auch selbst den Ursprungsort von

Versetzungen darstellen (WÜRZNER., 2012 nach RYNINGEN et al., 2007). Stufenversetzungen, deren Versetzungslinien übereinanderliegen, können desweiteren sogenannte Kleinwinkelkorngrenzen ausbilden. Eine spezielle Form der Korngrenzen stellt die Zwillingskorngrenze mit ungestörtem Gitter dar. Der Kristall spiegelt sich an der Zwillingssebene.

Versetzungen und Korngrenzen sind bekannt dafür, dass sie starke Rekombinationszentren für Minoritätsladungsträger darstellen können. Die Lebensdauer, beziehungsweise die Diffusionslänge der Ladungsträger werden unter Umständen sehr stark verringert, wobei der Beitrag der Korngrenzen aufgrund der geringeren Dichte klein ausfällt. Die elektrische Aktivität von Versetzungen und Korngrenzen hängt dabei wesentlich von der Dekoration mit Fremdatomen ab, wie von zahlreichen Autoren berichtet wird (zum Beispiel BINETTI et al., 2008; KUSANAGI et al., 1995; KITTLER et al., 2003; KVEDER et al., 2001; SCHRÖTER & CERVA, 2002; SEIBT et al., 2009). Überdies besitzen diese ausgedehnten Defekte ungesättigte Bindungen, sogenannte *dangling bonds*, die ebenfalls die Rekombinationsaktivität beeinflussen (FIGIELSKI, 1978; LANNOO et al., 1993). Ihre Wirkung wird jedoch als geringer eingeschätzt, da in vielen Fällen bei fehlender Dekoration wenig bis keine Rekombinationsaktivität nachgewiesen worden ist. Kristallisationsbedingungen wie die Abkühlgeschwindigkeit und die Form der Kristallisationsfront, im Falle der Korngrenzen, sowie die vorhandenen Fremdatome bestimmen die elektrische Aktivität von Korngrenzen und Versetzungen mit (KOCH et al., 2003). Die Anlagerung der Verunreinigungsatome erfolgt bevorzugt im Spannungsfeld der ausgedehnten Defekte, welches durch die Verzerrung des Kristallgitters hervorgerufen wird. Ein ausgedehnter Defekt kann als Zentrum heterogener Keimbildung fungieren, was die Ausscheidungsbildung fördert.

2.2.2 Kupfer und Eisen

Aufgrund ihrer allgegenwärtigen Präsenz und ihrer hohen Diffusivität, in Verbindung mit ihrer hohen Schädlichkeit, stellen insbesondere Übergangsmetalle wie Eisen und Kupfer höchst unerwünschte Verunreinigungselemente dar. Die Metallatome, beziehungsweise deren Ausscheidungen begünstigen die Bildung tiefer Störstellen in der Bandlücke, an denen die Ladungsträger rekombinieren können. Insbesondere Eisen kommt praktisch überall vor, zählt zu den hauptsächlichen Verunreinigungselementen im Silicium und wird als besonders schädlich eingeschätzt. Die verfügbare Literatur weist darauf hin, dass es sich um das am besten untersuchte Übergangsmetall im Silicium handelt. Doch auch Kupfer zählt zu den häufigsten Verunreinigungselementen, und kann die Effizienz der Solarzellen stark verringern (COLETTI, 2013; DAVIS et al., 1980; HEISER et al., 1997). Während des Abkühlens des Siliciumkristalls bleiben die Metalle entweder gelöst oder bilden Ausscheidungen. Beide Formen beeinflussen die Qualität des Solarmaterials negativ in Abhängigkeit von der Konzentration und des Wirkungsquerschnittes des entsprechenden Energieniveaus der Störstelle. Gelöste Übergangsmetalle verringern die Ladungsträgerlebensdauer sehr stark, aber auch Ausscheidungen zeigen

diesen Effekt. Die meisten metallischen Silizide besitzen elektrische Leitfähigkeit. Für Solarzellen ist dies aufgrund möglicher Shunts im pn-Übergang problematisch (BUONASSISI et al., 2004; SCHRÖTER et al., 1991). In der nächsten Umgebung der Ausscheidungen wird die Ladungsträgerlebensdauer reduziert (GRAFF, 1989). Dabei können bereits geringe Mengen, im Beispiel von Eisenatomen in der Größenordnung 10^{13} cm^{-3} , zu deutlichen Einbrüchen der Ladungsträgerlebensdauern führen (ISTRATOV et al., 2000; COLETTI et al., 2008) und einen starken Abfall der Effizienz der Solarzelle bewirken (DAVIS et al., 1980). HEUER et al. (2006) sprechen sogar von einem merklichen Einfluss auf die Effizienz bei Metallkonzentrationen im Bereich von 10^{10} cm^{-3} bis 10^{11} cm^{-3} . In einem typischen Siliciumkristall muss mit metallischen Fremdatomen im Konzentrationsbereich von 10^{12} cm^{-3} bis 10^{16} cm^{-3} gerechnet werden wobei die Konzentrationen für verschiedene Materialien teilweise stark schwanken (COLETTI et al., 2008; ISTRATOV et al., 2003; MACDONALD et al., 2005; MÖLLER et al., 2009).

Gelöste Übergangsmetalle, die elektrisch geladen sind, gelten allgemein als elektrisch aktivste Form der entsprechenden Verunreinigung. Von Eisen wird ein stärkerer Einfluss berichtet als von Kupfer (DAVIS et al., 1980; PIZZINI, 1982, 2009). Als weniger aktiv gelten Metalle, wenn sie an ausgedehnten Defekten wie Versetzungen oder Korngrenzen haften oder wenn sie in ausgeschiedener Form vorliegen. Durch Einwirkung eines Temperaturprozesses lässt sich die Konzentration von Fremdatomen, die in rekombinationsaktiver Form vorliegen, reduzieren. COLETTI et al. (2008) bestimmten in p-Silicium einen 10-prozentigen Anteil interstitiellen Eisens am Gesamtinventar. Die ursprüngliche Konzentration von $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ konnte durch Phosphordiffusion und Wasserstoffpassivierung im Zuge der Prozessierung zu Solarzellen um zwei Größenordnungen auf $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erniedrigt werden. Ergebnissen von ZUSCHLAG et al. (2010) zufolge reagieren verschiedene Metalle unterschiedlich auf die Temperatureinwirkung bei der Prozessierung der Solarzellen. So lösen sich während des Phosphordiffusionsschrittes Kupferpräzipitate bevorzugt gegenüber Eisenpräzipitaten auf.

Obwohl ein Anteil der metallischen Verunreinigungen während der Prozessierung der Solarzellen unschädlich gemacht, beziehungsweise entfernt werden kann, bleibt doch ein nicht unerheblicher Teil im Material zurück. Einige Fremdatome haften an strukturellen Defekten wie Korngrenzen oder Versetzungen und werden während der Prozessschritte nur in geringem Maße gelöst. Sie verbleiben im Silicium und können ihre schädliche Wirkung in der Solarzelle entfalten (MCHUGO et al., 1997).

Verschiedene Faktoren, die die Verteilung metallischer Fremdatome im Silicium beeinflussen können sind bereits identifiziert worden. So wurde beispielsweise der Einfluss der Temperatur auf die Auflösung und Neuverteilung vorhandener Einschlüsse im Material berichtet (BUONASSISI et al., 2005). Je höher die Temperatur ist, desto mehr metallische Präzipitate, wie Kupfer- oder Eisensilizide lösen sich auf und desto mehr Metallatome können in das umgebene Material diffundieren wo sie zur Verringerung der Lebensdauer beitragen können. Desweiteren wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Verteilung von Metallen gezeigt (BUONASSISI et al., 2005). Bei langsamerer Abkühlung bilden sich größere Präzipitate,

was sich positiv auf die Ladungsträgerdiffusionslänge auswirkt. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der Metalle sowie deren ebenfalls temperaturabhängigen Löslichkeit im Silicium. Am Beispiel des Eisens wurde demonstriert, dass der Prozess der Abkühlung Einfluss auf die chemische Form der Metalle im Silicium hat (MACDONALD et al., 2005). Eisen bleibt demnach bis 650 °C interstitiell.

Löslichkeit und Diffusion. Entscheidend für den Eintrag und die Konzentration der Fremdatome im Ausgangsmaterial, sowie in der fertigen Solarzelle sind die Löslichkeit und die Diffusivität der Fremdatome im Silicium. Beide sind im Falle der Übergangsmetalle stark temperaturabhängig. Die Temperaturhistorie des Materials stellt somit eine entscheidende Größe für den Anteil der elektrisch aktiven Fremdatome dar. Aufgrund hoher Diffusivität bei hohen Temperaturen finden insbesondere dort Umlagerungs- und Umladungseffekte statt. Die Löslichkeit von Übergangsmetallen ist im Vergleich zu anderen Verunreinigungselementen generell gering. Während maximal nur bis $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Kupferatome beziehungsweise weniger als $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Eisenatome im Silicium gelöst werden können, sind es für Boratome $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und sogar bis $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Phosphoratome (SCHRÖTER et al., 1991). Die Löslichkeit steigt mit höherer Temperatur. Beim Abkühlvorgang werden aufgrund einsetzender Übersättigung Ausscheidungsmechanismen in Gang gesetzt. Abbildung 2.3 gibt die von WEBER (1983) veröffentlichten Löslichkeiten (a) und Diffusionskoeffizienten (b) einiger Übergangsmetalle wieder. In neueren Arbeiten wurde speziell die Löslichkeit von Eisen bei Temperaturen unterhalb von 800 °C untersucht, wo die Ausscheidungsbildung bevorzugt stattfindet (ZIERER, 2014).

Die 3d-Übergangsmetalle sind überwiegend interstitiell gelöst. Auch die Diffusion verläuft interstitiell (GRAFF, 1989; SCHRÖTER et al., 1991; WEBER, 1983). Doch auch substitutionelle Plätze können besetzt werden. So zeigte beispielsweise RAMAPPA (2000), dass interstitielles Kupfer durch optische, beziehungsweise thermische Aktivierung ausgedehnte substitutionelle Defekte bilden kann, deren Rekombinationseffizienz weitaus stärker ist. Kupfer scheidet überdies sehr schnell aus, so dass, in starker Abhängigkeit vom Temperaturregime, nach einem Temperaturschritt nur wenige Atome auf interstitiellen Plätzen bleiben (RAMAPPA & HENLEY, 1998). Kupfer ist weiterhin bekannt dafür, dass es bei Temperatureinwirkung zur Waferoberfläche diffundiert. Dennoch verbleibt auch Kupfer anteilig im Material und kann dort Ausscheidungen bilden. Graff zufolge ist es jedoch nur schwer möglich, Kupfer in für einen Nachweis ausreichenden Mengen im elektrisch aktiven Zustand einzufrieren (GRAFF, 1989). Dennoch wird allgemein davon ausgegangen, dass sich auch verbleibendes Kupfer schädlich auf die Effizienz der Solarzelle auswirkt. Nach FLINK et al. (1999) beziehungsweise HEISER et al. (1997) sind nur sehr hohe Temperaturen über 1000 °C und schnelle Abkühlraten über 100 K/s geeignet, um Kupfer auf interstitiellen Plätzen zu halten. Eisen zählt zu den leichteren Übergangsmetallen, die geringere Diffusivitäten aufweisen. Ausdiffusion und homogene Ausscheidungsbildung sind unwahrscheinlicher und es ist eher möglich, die Metallatome durch Abschrecken auf interstitiellen Plätzen einzufrieren, wo sie tiefe Störniveaus in der Band-

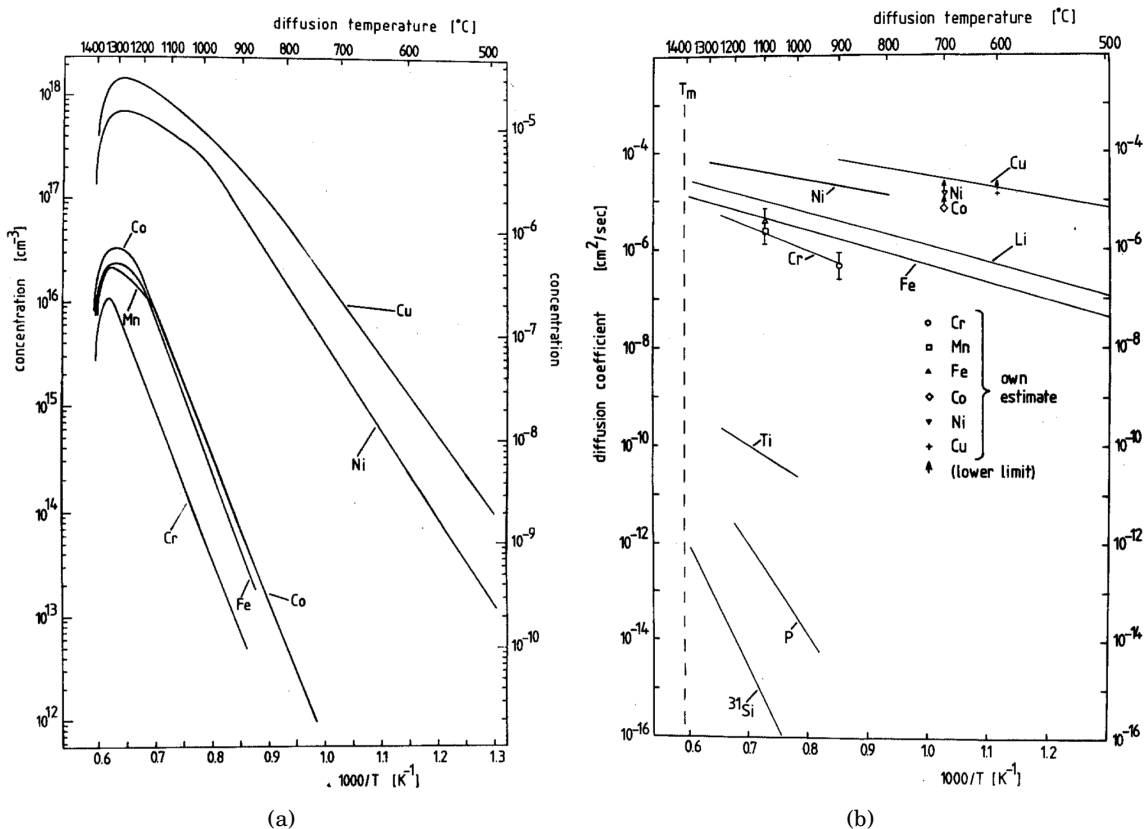


Abbildung 2.3: Temperaturabhängige Löslichkeiten (a) und Diffusionskoeffizienten (b) einiger Übergangsmetalle (WEBER, 1983).

lücke zur Folge haben. Spezielle Effekte können die lokale Diffusion beeinflussen. WALTER & KRAUSE (2012) zeigten die beschleunigte Diffusion entlang dekorierte Korngrenzen am Beispiel des Kupfers in der Blockbodenregion multikristallinen Siliciums. Dabei schrieben sie den Siliciumdioxidausscheidungen an der Korngrenze eine entscheidende Rolle zu. Die Siliciumdioxidausscheidungen werden von den Autoren als äußerst effektive Senken für Kupfer eingestuft.

Gelöste, elektrisch aktive Metalle sind bei Raumtemperatur instabil und neigen zur Komplexbildung mit Dotieratomen wie Bor. Ein großer Teil der positiven Metallatome bindet über Coloumb-Kräfte an negative Akzeptoratome und bildet im Fall von Eisen die bekannten Eisen-Bor-Paare, was sich günstig auf die Diffusionslänge der Ladungsträger auswirkt. Der Anteil der gepaarten Eisenatome ist dabei abhängig von der Akzeptorkonzentration und von der Temperatur. Über 700 °C ist kein Einfluss der Paarbildung auf die Löslichkeit und die Diffusion mehr zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen dagegen werden beide Größen direkt vom Gleichgewicht zwischen an Bor gebundenen (neutralen) und ungebundenen (geladenen) Eisenatomen beeinflusst (GRAFF, 1989). Auch für Kupfer ist die Paarbildung mit Bor bekannt (FLINK et al., 1999).

Verteilung der Metalle und Ausscheidungsbildung. Die Verteilung von Fremdatomen entlang der Blockhöhe lässt sich näherungsweise mit der Scheil-Gleichung beschreiben:

$$c_v = k_{eff} c_0 (1 - f)^{(k_{eff}-1)} \quad (2.1)$$

beschreiben, wobei C_0 die Konzentration der Verunreinigung zu Beginn des Kristallisationsprozesses und C_s die finale Konzentration im Festkörper ausdrückt. Der effektive Segregationskoeffizient k_{eff} beschreibt das Verhältnis der Konzentration im Feststoff zur Konzentration in der Schmelze. Die bereits kristallisierte Fraktion wird durch f dargestellt. Übergangsmetalle wie Eisen und Kupfer haben einen sehr kleinen Segregationskoeffizienten, beispielsweise $k_{eff} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ beziehungsweise $k_{eff} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ (COLETTI, 2013; DAVIS et al., 1980). Sie reichern sich während der Kristallisation in der Schmelze an. Hohe Konzentrationen sind daher im Bereich der Blockkappe zu erwarten. Allerdings können auch erhöhte Konzentrationen in der Nähe des Blockbodens gemessen werden, die nach MACDONALD et al. (2005) mit der Diffusion von Metallen aus dem Tiegel begründet werden. Es entstehen annähernd U-förmige Konzentrationsprofile. Dieser Effekt konnte auch an den Siliciumblöcken nachgewiesen werden, die für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zur Verfügung standen (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010). Weiterhin ist mit der Rückdiffusion der Metalle aus der Blockkappe zu rechnen (MACDONALD et al., 2005). Für schnell diffundierende Metalle wie Kupfer bedeutet dies unter Umständen eine Zone von einigen Zentimetern in der Blockkappe, aus der das Metall anteilig in tiefere Blockregionen zurückdiffundiert.

Wechselwirkung mit ausgedehnten Kristalldefekten. Während des Abkühlvorgangs finden auch laterale Diffusionsprozesse der Fremdatome statt. Es kommt zu lokalen Inhomogenitäten der Metallkonzentrationen, insbesondere in Regionen mit hoher Dichte an strukturellen Kristalldefekten. Dieser sogenannte interne Gettereffekt wird durch die Wechselwirkung der metallischen Fremdatome mit ausgedehnten Defekten wie Korngrenzen und Versetzungen begünstigt. Die Versetzungen bilden sich beispielsweise oberhalb von 700 °C und stellen in Senken beziehungsweise Quellen für Metallatome in Abhängigkeit von der Temperatur dar, die auch bei geringeren Temperaturen noch mobil sind. Die Wahrscheinlichkeit P , dass ein Metallatom einen bestimmten Platz mit der Wechselwirkungsenergie E_i im Spannungsfeld der Versetzung besetzt kann mit der Cottrell-Atmosphäre beschrieben werden, wobei c_0 die mittlere Konzentration der Verunreinigung im Kristall, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur SUMINO (1999) bezeichnen:

$$P = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_v}\right) \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)} \quad (2.2)$$

Der Getterprozess der metallischen Fremdatome an den Versetzungen beziehungsweise Korngrenzen findet in Abhängigkeit von der Atomsorte statt und konnte für Eisen, Chrom und

Nickel bei einer Temperatur unterhalb von 650 °C verortet werden (MÖLLER et al., 2011). Die Metalle nehmen einen energetisch günstigeren Platz in der Nähe des ausgedehnten Defektes, beispielsweise einer Versetzung, ein und können dort mit diesem wechselwirken. Das Spannungsfeld der Versetzung spielt dabei eine entscheidende Rolle. Aufgrund chemischer Potentialunterschiede bei Übersättigung mit Metallen existiert weiterhin eine Triebkraft für die bevorzugte heterogene Ausscheidung am Versetzungskern. Anhand von Simulationsrechnungen konnten MÖLLER et al. (2011) zeigen, dass eine Versetzungsdichte von 10^5 cm^{-2} genügt, um die Konzentration im versetzungsfreien Volumen bis auf Werte unter 10^{11} cm^{-3} zu reduzieren. Da an Versetzungen und Korngrenzen dort oft selbst mit empfindlichen Messmethoden nur wenig oder keine Ausscheidungen nachgewiesen werden können (siehe Abschnitt 3.7), wird angenommen, dass es sich um sehr kleine Ausscheidungen im Nanometerbereich handelt oder die Metalle in gelöster Form an dem ausgedehnten Defekt vorliegen (MÖLLER et al., 2009, 2011).

Ausscheidungen wie Metallsilizide entstehen, wenn die Löslichkeitsgrenze bei der Erstarrung überschritten wird. Neben der heterogenen Ausscheidungsbildung an Versetzungen, Korngrenzen, aber auch an bereits vorhandenen Ausscheidungen, bei der eine geringere Übersättigung erforderlich ist, kann es auch zu homogener Ausscheidung kommen. Hierbei werden gleichmäßig im Volumen verteilte Präzipitate gebildet. Die heterogene Ausscheidungsbildung, und somit die lokale Verteilung der Fremdatome bei Raumtemperatur, hängt von der Abkühlgeschwindigkeit und von der Existenz von heterogenen Keimbildungszentren ab. SEIBT et al. (2005) schlagen für die Ausscheidung von Verunreinigungen an Versetzungen zwei Prozesse vor:

- Heterogene Keimbildung: Die erniedrigte Nukleationsbarriere an der Versetzung ermöglichen die Bildung kleiner Ausscheidungskeime.
- Versetzungen begünstigen das Ausscheidungswachstum indem sie die Fehlpassung zwischen ausgeschiedener Phase und Siliciummatrix ausgleichen oder Orte darstellen, an denen die Aufnahme von gelösten Atomen in eine Ausscheidung begünstigt wird.

Dabei gehen die Autoren davon aus, dass die Ausscheidung der Metalle generell als Silizide erfolgt. Die genannten Prozesse werden durch sinkende Temperaturen beschleunigt. Verschiedene Autoren zeigten, dass nach sehr schnellem Abkühlen viele kleinere kupferhaltige Ausscheidungen vorliegen, während langsames Abkühlen eher zu größeren Ausscheidungen führt (MCHUGO et al., 1997; BUONASSISI et al., 2005). Untersuchungen von SUMINO (1999) ergaben, dass eine rekombinationswirksame Dekoration der Versetzungen durch Kupfer nur bei hoher Verunreinigungskonzentration und schneller Abkühlung nachgewiesen werden kann. Kupfer in geringen Konzentrationen neigt dazu, die Versetzungen gleichmäßig und in geringem Ausmaß zu dekorieren, unabhängig von den Abkühlbedingungen, was zur schwachen Erhöhung der Rekombinationsaktivität der Versetzungen führt. Den Unterschied zwischen den Mechanismen erklärt der Autor mit den verschiedenen Versetzungsstrukturen. Auch KUSA-

NAGI et al. (1995) zeigten, dass Kupfer an Versetzungen gegettert wird und konstatieren, dass die notwendige Übersättigung zur Ausscheidungsbildung im Falle des Kupfers nur bei schneller Abkühlung erreicht wird. Die Autoren gehen davon aus, dass die Ausscheidungsbildung an den Versetzungen bei niedrigeren Temperaturen beginnt, als die Bildung der Kupferausscheidungen, die häufig in Kolonien im Volumen angeordnet sind. Im Gegensatz zu Kupfer werden im Falle des Eisens mehr Atome an die Versetzungen angelagert, wenn die Abkühlung langsamer abläuft. Die Diffusionswege sind dann lang genug, um die Defekte zu erreichen (SHEN et al., 1997). Die Diffusivität des Eisens ist bei 1000 °C um etwa zwei Größenordnungen geringer, als die des Kupfers. Wird die Probe rasch abgekühlt bleibt ein großer Teil der Atome interstitiell gelöst und wird dort eingefroren.

BUONASSISI et al. (2005) fanden weiterhin Hinweise darauf, dass im Falle von Eisen der chemische Zustand in unterschiedlich großen Präzipitaten verschieden ist: Die Forscher fanden kleinere Präzipitate, mit Radien von 20-30 nm, die überwiegend aus Eisendisilizid enthielten, im Gegensatz zu größeren, die aus Dieisentrioxid bestanden. Weiterhin wurde berichtet, dass die Qualität des Materials von der Größe und der Verteilung der Verunreinigungen abhängt. So führt eine feine Verteilung in Form von kleineren Ausscheidungen und gelösten Fremdatomen zu einer stärkeren Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer als eine geringere Anzahl großer Ausscheidungen (ISTRATOV et al., 2006). Die Bildung sowie die thermische Stabilität von Kupferausscheidungen an Versetzungen hängt von der Art der Versetzung ab (SHEN et al., 1994). Damit wird deutlich, dass für die Ausscheidung sowohl die Übersättigung, als auch strukturelle Aspekte am Versetzungskern eine bedeutende Rolle spielen. Auch während des Solarzellenprozesses kommt es zur Einwirkung hoher Temperaturen und Der Umlagerung von Fremdatomen. Bei hohen Temperaturen stellen die mit Fremdatomen dekorierten, ausgedehnten Defekte Quellen für die Kontamination des Volumens dar.

Eine Methode, mit der der Gesamtgehalt von chemischen Elementen entlang der Blockhöhe erfasst werden kann ist die Neutronenaktivierungsanalyse (siehe Abschnitt 4.1.2). Allerdings muss die Probe hierfür zerstört werden. Der ortsauflöste Nachweis von Metallen gelingt mit Röntgenfluoreszenzmessungen mit Synchrotronstrahlung (siehe Abschnitt 3.7). Hierfür eignen sich jedoch nur kleine Untersuchungsgebiete. Weiterhin können Konzentrationen erst ab etwa 10^{16} cm^{-3} Atomen nachgewiesen werden (FLINK et al., 1999; MCHUGO et al., 2001).

Es sind nun weitere Untersuchungen sinnvoll, welche Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Verunreinigungssorten und mit strukturellen Defekten wie Korngrenzen und Versetzungen auftreten können. Versetzungen und Korngrenzen wirken als Getterzentren und sind daher für das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Defektinventar und Ladungsträgerdiffusionslänge in hohem Maße mitbestimmend. Faktoren, die dieses Zusammenspiel beeinflussen können sind zum Beispiel die Art und Konzentration der vorliegenden Verunreinigung und mögliche Interaktionseffekte zwischen verschiedenen Verunreinigungen. Verschiedene Untersuchungen haben in der Vergangenheit gezeigt, dass von starken Interaktionseffekten zwischen Fremdatomen und strukturellen Defekten auszugehen ist. Schwerpunktmäßig

den Korngrenzen widmeten sich beispielsweise SEIFERT et al. (1993). Signifikant höhere Rekombinationsaktivitäten wurden für Korngrenzen beobachtet, die sowohl mit Versetzungen als auch mit Präzipitaten dekoriert waren. Für Regionen erhöhter Versetzungsdichte konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden (DONOLATO, 1998a; LI et al., 2011).

2.2.3 Einfluss von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff

Bei der Herstellung blockgegossenen Siliciums wird für den Schmelzvorgang üblicherweise ein Quarztiegel (Siliciumdioxid) verwendet, was dazu führt, dass stets Sauerstoff in das Silicium eingetragen wird. Bei hohen Konzentrationen ab etwa $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ kann Sauerstoff zur Verringerung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer beitragen (MÖLLER et al., 1999; VANHELLEMONT et al., 1995). Wie die Metalle kann auch Sauerstoff mit den Versetzungen wechselwirken und deren Rekombinationsaktivität erhöhen (MÖLLER et al., 1999; SIMON & PERICHAUD, 1996). Nach MÖLLER et al. (1999) ist es plausibel, dass mit Sauerstoff dekorierte Versetzungen metallische Verunreinigungen in stärkerem Maße gettern und daher eine höhere Rekombinationsrate aufweisen als Versetzungen, an denen sich kein Sauerstoff angesammelt hat.

Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C muss auch mit der Bildung von Sauerstoffpräzipitaten gerechnet werden. Diese stellen, wie unter anderem auch die Versetzungen (siehe Abschnitt 2.2.1), ebenfalls Getterzentren beispielsweise für Eisen und Kupfer dar und beeinflussen somit die Verteilung metallischer Fremdatome (FALSTER et al., 1991; GILLES et al., 1990; SHEN et al., 1994). OURMAZD & SCHRÖTER (1984) gehen davon aus, dass letztendlich die Übersättigung mit Selbstinterstitiellen einen entscheidenden Faktor für den internen Getterprozess darstellt. Auf diese Thematik wird auch in weiterer Literatur eingegangen (LAWERENZ, 2002; TAN et al., 1977). Durch Ausdiffusion von Sauerstoff an der Waferoberfläche bildet sich, insbesondere in versetzungsfreiem Silicium, unter bestimmten Bedingungen eine Zone nahe der Waferoberfläche aus, die nur wenig bis keine Sauerstoffpräzipitate enthält. Da Sauerstoffausscheidungen effektive Getterzentren für Metalle darstellen, ist diese so genannte *denuded zone* nach entsprechender Temperaturbehandlung annähernd frei von metallischen Verunreinigungen (GILLES et al., 1990).

Wie die Übergangsmetalle hat auch Kohlenstoff, welches hauptsächlich aus den Graphitelementen stammt (siehe Abschnitt 2.1), in Silicium einen kleinen Segregationskoeffizienten im Bereich von 0,06 bis 0,07 (HULL, 1999; MÖLLER et al., 2009). Analog zu den metallischen Verunreinigungen steigt die Konzentration des Kohlenstoffs in Richtung Blockkappe an. Ähnlich verhält sich Stickstoff mit einem Segregationskoeffizienten von $k_{eff} = 0,0007$ (MÖLLER et al., 2009). Im Gegensatz dazu fällt die Konzentration des Sauerstoffs, dessen Segregationskoeffizienten zwischen eins und 1,4 liegt, zur Blockkappe hin ab (LAWERENZ, 2002; MÖLLER et al., 2009). Weiterhin berichtet MÖLLER (1993), dass sich die Löslichkeiten von Sauerstoff und Kohlenstoff bei Anwesenheit des jeweils anderen Elements erhöhen und somit ein Einfluss

auf die Konzentration gegeben ist. Es ist somit auch von einer indirekten Wirkung von Sauerstoff und Kohlenstoff auf die Ladungsträgerlebensdauer über den Einfluss des internen Getterns von Metallen auszugehen. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, dass die Verteilung von interstitiellem Eisen in Zusammenhang mit substitutionellem Kohlenstoff gebracht werden kann (ZIERER et al., 2011). BAUER et al. (2007) untersuchten Siliciumkarbideinschlüsse, die sich aufgrund des kleinen Segregationskoeffizienten bevorzugt in oberen Blockbereichen bilden, und stellten fest, dass diese hochgradig leitend sind und somit Ursache von Shunts darstellen können. Auch Sauerstoffausscheidungen werden mit elektrisch aktiven Defekten in Verbindung gebracht (MÖLLER et al., 2009). Stickstoff wird ebenfalls über das Tiegelmateriale eingetragen und kann mit anderen Defekten wechselwirken (PIVAC et al., 1996). MÖLLER et al. (2009) konnten zeigen, dass die Verteilung und das Ausscheidungsverhalten von Stickstoff mit dem Verhalten von Kohlenstoff einhergeht. Weiterhin ist bekannt, dass Stickstoff die Versetzungsbewegung stoppt (SUMINO et al., 1983).

Für Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff gilt, dass die Gesamtkonzentration in benachbarten Waferproben und bei identisch hergestellten Siliciumblöcken in gleicher Blockhöhe annähernd gleich sein muss. Auch wenn deren Einfluss auf die elektrische Aktivität nicht ausgeschlossen werden kann, so ist es doch möglich, Vergleichbarkeit durch geeignete Probenwahl herzustellen.

2.3 Ladungsträgerrekombination

Durch kontinuierliche Beleuchtung stellt sich im Silicium ein Gleichgewicht zwischen den vorhandenen angeregten Ladungsträgern im Leitungsband und den rekombinierenden Ladungsträgern ein. Die Rate, mit der die Ladungsträger generiert werden entspricht im stationären Zustand der Generationsrate GR . Die Rekombinationsrate RR beschreibt die Anzahl der Rekombinationen pro Volumen und Zeit. Die Lebensdauer der Überschussladungsträger $\Delta n = \Delta p$ beträgt dann nach SHOCKLEY & READ (1952)

$$\tau(\Delta n, n_0, p_0) := \frac{\Delta n}{RR(\Delta n, n_0, p_0)} , \quad (2.3)$$

wobei n_0 und p_0 die Konzentrationen der freien Elektronen im thermodynamischen Gleichgewicht darstellen. Über die Diffusionskonstante D , die über $D = kT\mu/e$ mit der Beweglichkeit μ verbunden und dieser proportional ist, steht die Ladungsträgerlebensdauer mit der Diffusionslänge L in Beziehung:

$$L = \sqrt{D\tau} . \quad (2.4)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und e die Elementarladung. Die

Lebensdauer τ bezeichnet die mittlere Lebenszeit der Ladungsträger. Nach Abschalten der Strahlungsquelle fällt Δn innerhalb von τ auf den Bruchteil $1/e$ ab. Das Verschwinden der Überschussladungsträger kann entsprechend einer Ratengleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t} = -RR(\Delta n(t), n_0, p_0). \quad (2.5)$$

Verschiedene Mechanismen führen im Silicium zur Rekombination der Elektronen-Loch-Paare. Defekte tragen dabei stark zur Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer bei. Die Beiträge der einzelnen Rekombinationsmechanismen zur Gesamtrekombination summieren sich auf. Die effektive Ladungsträgerlebensdauer setzt sich daher ebenfalls additiv aus den Beiträgen der wirkenden Rekombinationsmechanismen zusammen:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.6)$$

Ladungsträger werden zum Teil sehr schnell vernichtet, die dann nicht mehr zum Stromfluss in der Solarzelle beitragen können. Niedrige Lebensdauern, beziehungsweise geringe Diffusionslängen der Ladungsträger weisen auf erhöhte Konzentrationen von Defekten mit rekombinationswirksamen Energiezuständen in der Bandlücke hin. In der vorliegenden Arbeit kommt den Rekombinationsprozessen an Versetzungen besondere Bedeutung zu.

2.3.1 Rekombinationsmechanismen

Allgemein können Rekombinationswege in Band-zu-Band-Übergänge und Übergänge über Störniveaus eingeteilt werden. Letztere verlaufen über Defektniveaus in der Bandlücke, die beispielsweise durch Fremdatome in die Bandlücke eingebracht werden. In einem realen Siliciumkristall muss mit vielen solcher Defektniveaus gerechnet werden. Band-zu-Band-Übergänge finden hingegen kaum statt, da es sich bei Silicium um einen indirekten Halbleiter handelt und direkte Übergänge dieser Art unwahrscheinlich sind. Zu den Übergängen von Band zu Band zählen die Auger-Rekombination sowie strahlende Übergänge, die ebenso wie die Rekombination über Störstellen im Folgenden kurz skizziert sind. Sehr ausführliche Darstellungen wurden beispielsweise von MÖLLER (1993) und SCHMIDT (1998) gegeben.

Band-zu-Band-Rekombination. Die Auger-Rekombination ist intrinsisch, und daher unvermeidbar. Wie die Störstellen-Rekombination zählt sie zu den nichtstrahlenden Übergängen. Sie begrenzt die Ladungsträgerlebensdauer im Volumen. Dabei wird die bei der Rekombination eines Leitungsband-Elektrons mit einem Loch im Valenzband frei werdende Energie von einem weiteren Ladungsträger aufgenommen, welches dadurch in einen angeregten Zustand gerät. Das Elektron, beziehungsweise Loch relaxiert anschließend und kann die Energie

als Phononen wieder abgeben. Die Auger-Rekombination ist stark von der Dotierung abhängig und daher im Emitter von Bedeutung. Da es sich beim Silicium um einen indirekten Halbleiter handelt ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs im Bulk jedoch gering.

Als indirekter Halbleiter befinden sich beim Silicium das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes nicht beim selben k -Vektor. Die energiereichen Elektronen geben durch Wechselwirkung mit dem Gitter einen Teil ihrer Energie an das Gitter ab. Wegen des Energie- und des Impulserhaltungssatzes können strahlende Rekombinationsvorgänge im indirekten Halbleiter nur unter gleichzeitiger Emission eines Phonons und eines Photons mit einem Loch im Valenzband ablaufen. Strahlende Rekombination kann auch über Defektzustände in der Bandlücke ablaufen (DRECKSCHMIDT, 2012).

Störstellen-Rekombination. Die oben beschriebenen Rekombinationsmechanismen werden auch als Mechanismen der Volumenrekombination zusammengefasst. Der Wirkungsgrad von Solarzellen wird jedoch zusätzlich durch Rekombination an Verunreinigungen sowie durch Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenrekombination reduziert. Ausgedehnte Kristalldefekte, Oberflächen, und Verunreinigungen begrenzen die Ladungsträgerlebensdauer lokal. Die elektrische Aktivität struktureller Defekte im Kristall kann sich durch Dekoration mit Verunreinigungen erhöhen. Durch die Störung des Kristalls und nicht abgesättigte Bindungen (dangling bonds) werden zusätzliche elektronische Zustände in die Bandlücke eingebracht, deren Lage durch die Wechselwirkung mit Verunreinigungsatomen beeinflusst wird. Ein Defektniveau in der Bandlücke kann als Generations- oder Rekombinationszentrum dienen oder auch als Zwischenniveau in einem zweischrittigen Relaxationsprozess bei dem ein Elektron aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband rekombiniert. Weiterhin kann es als Trap-Zentrum fungieren. Bei dem hier ablaufenden zweischrittigen Prozess handelt es sich weder um Generation noch um Rekombination. Stattdessen wird ein Ladungsträger in diesem Niveau gefangen und springt anschließend wieder in sein Ursprungsniveau zurück. In diesem Fall interagiert das Defektniveau nur mit dem Valenzband oder mit dem Leitungsband.

Die Störstellen-Rekombination stellt den dominierenden Rekombinationsmechanismus im Volumen, aber auch an Oberflächen dar. Das hierzu von Shockley, Read und Hall entwickelte Modell beschreibt die extrinsische Rekombination für einzelne Störstellenzustände, denen zusätzliche, durch Defekte hervorgerufene Energieniveaus in der Bandlücke des Halbleiters zugrunde liegen (HALL, 1952; SHOCKLEY & READ, 1952). Für die Gültigkeit des Modells müssen verschiedene Vereinfachungen angenommen werden (REIN, 2005). Zum Einen wird ein nichtentarteter Halbleiter betrachtet. Seinen rekombinationsaktiven Defekten kann dasselbe Energielevel in der Bandlücke zugeordnet werden. Weiterhin ist die Konzentration des Defektes vernachlässigbar klein gegenüber der Hintergrunddotierung. Auch ist die Relaxationszeit der Ladungsträger wesentlich kleiner als ihre Reemissionszeit.

2.3.2 Rekombination an Versetzungen und Korngrenzen

Reine Versetzungen und Korngrenzen gelten als nicht rekombinationsaktiv, da sie, insofern keine Verunreinigungsatome an sie gebunden sind, nur flache Energieniveaus in die Bandlücke einbringen (KUSANAGI et al., 1995). Entsprechend liefern die Energieniveaus, unabhängig von der Art der Versetzung, bei Raumtemperatur keinen Kontrast bei Untersuchungen mit der EBIC-Methode (KITTLER et al., 1995; KUSANAGI et al., 1995; BINETTI et al., 2008). Solche ausgedehnten Defekte stellen jedoch Zentren heterogener Nukleation dar, was dazu führt, dass die Konzentration metallischer Verunreinigungen in diesen Regionen erhöht ist (BUONASSISI et al., 2005). Versetzungen, aber auch Korngrenzen, die mit Metallen verunreinigt sind, sind häufig rekombinationsaktiv. KUSANAGI et al. (1995) beispielsweise zeigten, dass die Rekombinationsaktivität von Frankschen Partialversetzungen, bei denen es sich um Stufenversetzungen handelt, durch Kontamination mit Kupfer größer wird und gleichzeitig neue Energieniveaus in der Bandlücke entstehen. KVEDER et al. (2001) diskutierten tiefe Störstellen im Zusammenhang mit dekorierten Versetzungen. Die Rekombinationsaktivität von Versetzungen wird demnach beeinflusst von tiefen Störstellen im oder in der nächsten Umgebung des Versetzungskerns. Als wahrscheinlichste Ursache der tiefen Störstellen werden intrinsische Defekte am Kern vermutet oder Fremdatome wie Metalle, die mit den Versetzungen im Kern oder in deren nächster Umgebung wechselwirken. Unterschiedliche Wechselwirkungen von Verunreinigungen mit Versetzungen sind möglich (SEIBT et al., 2005):

- Die Verunreinigungsatome binden sich chemisch an den Versetzungskern. Sie können entlang der Versetzung wandern.
- Das Spannungsfeld der Versetzungen, welches aus Größenunterschieden der kovalenten Radien der Verunreinigungsatome und dem Platzangebot im Wirtsgitter resultiert führt zu elastischen, attraktiven Wechselwirkungen der Versetzungen mit den Fremdatomen (vgl. Gleichung 2.2).
- Die Verunreinigungsatome sammeln sich in der näheren Umgebung der Versetzung an.

Auch andere Autoren beschrieben den schädlichen Einfluss von dekorierten Versetzungen (zum Beispiel DONOLATO, 1998b; EL-GHITANI & MARTINUZZI, 1989a,b; LI et al., 2011). LI et al. (2011) gingen speziell auf die das unterschiedliche Ausscheidungsverhalten von Kupfer in Gebieten mit hoher beziehungsweise niedriger Versetzungsdichte ein und kamen zu dem Schluss, dass insbesondere die Reaktionsaktivität von Versetzungen in stark versetzten Gebieten durch Kupfer deutlich erhöht wird. KITTLER et al. (1995), KITTLER et al. (2003) und KVEDER et al. (2001) diskutierten die an Versetzungen gebundenen Verunreinigungsatome als Ursachen eines erhöhten Kontrastes mit der EBIC-Methode, der mit verminderter Ladungsträgerlebensdauer einhergeht. Die in der vorliegenden Arbeit berichteten Ergebnisse wurden aus Untersuchungen unter anderem mit der LBIC-Methode gewonnen, eine mit der EBIC-Methode stark verwandte Variante zur elektrischen Charakterisierung (siehe Abschnitt 3.4).

Die Rekombination an Korngrenzen ähnelt der an Versetzungen und kann in unterschiedlichem Ausmaß stattfinden. Neben der Art der Verunreinigung und dem Grad der Dekoration ist auch die Art der Korngrenze ein ausschlaggebender Faktor. So konnten beispielsweise RINIO (1996) zeigen, dass an Zwillingskorngrenzen oft kaum Rekombination stattfindet, wohingegen Korngrenzen mit großem Drehwinkel zwischen den Kristalliten oft stark rekombinationsaktiv sind. Eine sehr ausführliche Darstellung zur Rekombination an Korngrenzen im Allgemeinen wurde beispielsweise von MÖLLER (1993) gegeben.

Versetzungen treten zum großen Teil in mehr oder weniger ausgedehnten Clustern auf, die häufig sehr schädlich für die Ladungsträgerlebensdauer in diesem Gebiet sind. Die Rekombinationsaktivität der Versetzungsansammlungen kann mit der von Rinio beschriebenen Methode bestimmt werden (RINIO et al., 2002, 2003). Auf die experimentelle Vorgehensweise wird ausführlicher in Abschnitt 3.6.2 eingegangen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Korrelation der internen Quanteneffizienz, die orts aufgelöst auf der Solarzelle gemessen wird, mit der ermittelten Versetzungsdichte am selben Ort. Ist die Rekombinationsaktivität der Versetzungen erhöht nimmt die interne Quanteneffizienz typischerweise niedrigere Werte bei erhöhter Versetzungsdichte an. Dem Zusammenhang zugrunde liegt das von Donolato entwickelte Modell, nachdem die Diffusionslänge von der Versetzungsdichte abhängt.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Rekombinationsaktivität von Versetzungen begründet sich auf dem Ansatz von DONOLATO (1998b) und ist sehr anschaulich von RINIO (2004) dargestellt. Hier wird vereinfacht angenommen, dass die Versetzungslinien geradlinig senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Die Annahme einer symmetrischen Anordnung der Versetzungslinien führt zur Aufteilung des Volumens in hexagonale Elementarzellen, die zu Zylindern mit dem Radius a approximiert werden (Abbildung 2.4). Wegen der Symetrie ist die Betrachtung eines Zylinders ausreichend.

Für die Rekombination von Ladungsträgern an homogenen Flächen wie zum Beispiel Korngrenzen oder Probenoberflächen kann zunächst eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S definiert werden RINIO (2004):

$$S := \frac{RR_s(\Delta n, n_0, p_0)}{\Delta n} . \quad (2.7)$$

Dabei sind RR_s die Oberflächenrekombinationsrate (Anzahl der Rekombinationen pro Fläche und Zeit), Δn die Überschussladungsträgerkonzentration und n_0 die freien Elektronen beziehungsweise p_0 die freien Löchern im thermodynamischen Gleichgewicht. Im speziellen Fall der Versetzungen definieren DONOLATO (1998b) und RINIO (2004) eine *Linienrekombinationsgeschwindigkeit* γ , die auch *Rekombinationsstärke* von Versetzungen genannt wird:

$$\gamma(\Delta n, n_0, p_0) := \frac{RR_l(\Delta n, n_0, p_0)}{\Delta n} , \quad (2.8)$$

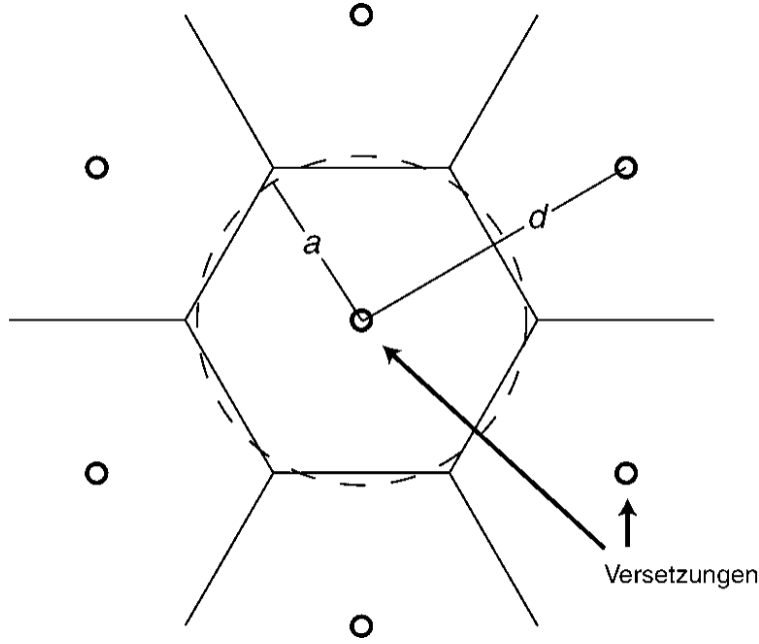


Abbildung 2.4: Versetzungsanordnung nach Donolato (RINIO, 2004).

wobei RR_l als eine zur Oberflächenrekombinationsrate analoge Größe, die sogenannte *Linienrekombinationsrate* zu verstehen ist. Die Analogie von γ zur Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S lässt sich wiederherstellen, wenn man sich die Rekombination an einer Versetzungslinie auf einer Mantelfläche eines schmalen Zylinders mit dem Radius ϵ und der Länge l vorstellt. Dann ist die Oberflächenrekombinationsrate RR_s an der Zylinderoberfläche

$$RR_s := \frac{RR_l}{2\pi\epsilon} \quad (2.9)$$

und die Linienrekombinationsgeschwindigkeit γ lässt sich unter Einbeziehung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S ausdrücken als

$$\gamma = \frac{2\pi\epsilon RR_s}{\Delta n} = 2\pi\epsilon S. \quad (2.10)$$

Als Quotient der Linienrekombinationsgeschwindigkeit γ und der Diffusionskonstante D der Ladungsträger wird weiterhin die dimensionslose *Normalisierte Linienrekombinationsgeschwindigkeit* definiert:

$$\Gamma := \frac{\gamma}{D}, \quad (2.11)$$

die im Folgenden stets gemeint ist, wenn von der *Rekombinationsstärke* oder gelegentlich auch von der *Rekombinationsaktivität* der Versetzungen gesprochen wird.

Durch Integration der Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit, die angibt, wie wahrscheinlich ein Ladungsträger die Oberfläche des Halbleiters erreicht und für die gilt

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \left(\frac{1}{L_0^2} \right) \varphi = 0 , \quad (2.12)$$

wird die Diffusionslänge L berechnet:

$$L = \frac{1}{\pi a^2} \int_V \varphi(\vec{r}) dV . \quad (2.13)$$

Dabei ist r der Abstand zur Versetzung, z der Abstand bis zur Oberfläche und L_0 die Hintergrunddiffusionslänge, die der Diffusionslänge entspricht, wenn keine Rekombination an der Oberfläche und der Versetzung stattfindet. Es wird über das Volumen V integriert, welches der Elementarzelle zugeordnet ist.

Der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte ρ , mit $\rho = 1/(\pi/a^2)$, und der Diffusionslänge L wird schließlich durch die Gleichung 2.14 beschrieben. Demnach wird für eine steigende Versetzungsdichte lokal eine fallende Diffusionslänge erwartet.

$$L(\rho) = L_0 - \left(\frac{2}{\pi} \right) \rho \Gamma \int_0^\infty \frac{1}{\mu^4} \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\pi} \left(\frac{1 - \mu \epsilon K_1(\mu \epsilon)}{\mu^2 \epsilon^2} + \frac{I_1(\mu \epsilon) K_1(\mu a)}{\mu \epsilon I_1(\mu a)} \right)} dk , \quad (2.14)$$

wobei K_1 und I_1 die modifizierten Besselfunktionen erster Ordnung sind. μ und k stammen aus der Fouriertransformation zu Donolato's Lösungsansatz der Differentialgleichung 2.12: $\varphi(r, z) = \exp(-z/L_0) - u(r, z)$ mit der Verringerung der Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit $u(r, z)$.

3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel widmet sich der Dokumentation des experimentellen Vorgehens bei der Messung von Materialparametern zur Charakterisierung des Siliciums. Mit besonderem Schwerpunkt wird auf die Messung des Kurzschlussstroms, beziehungsweise der internen Quanteneffizienz und auf die Bestimmung der Versetzungsdichte, sowie der Rekombinationsaktivität von Versetzungen eingegangen. Ergänzend werden grundlegende Zusammenhänge zur Untersuchung lokaler Verteilungen von eindiffundierten Übergangsmetallen mit Röntgenfluoreszenzmessungen berichtet sowie zur Bestimmung der Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen und zur Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie. In späteren Kapiteln der Arbeit finden sich weiterhin auch Ergebnisse von Neutronenaktivierungsanalysen, Temperaturmessungen bei der Kristallisation, der Bestimmung der Ladungsträgerdiffusionslängen sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Da sich diese Arbeit lediglich der Ergebnisse bedient und die Verfahren überdies standardmäßig angewendet wurden, wird in diesem Kapitel nicht explizit beziehungsweise nur am Rande darauf eingegangen.

3.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Das Ziel der FTIR-Spektroskopie ist die Ermittlung der wellenzahlabhängigen Absorption einer Probe im Infrarot-Bereich. Aus dem Absorptionsspektrum können die Konzentrationen von Defekten bestimmt werden, die in diesem Bereich absorbieren. Die Lage der Absorptionsbanden von Fremdatomen in Silicium hängt dabei von deren Position im Kristallgitter ab. Es treten verschiedene Vibrationsmoden für gelöste, interstitielle beziehungsweise substitutionelle Bindungen im Spektrum auf, wobei die Intensität des Absorptionssignals proportional zur Konzentration ist. Als Strahlquelle dient ein He-Ne-Laser. Mit einem Michelson-Interferometer wird das polychromatische Licht im Spektralapparat in seine Wellenlängenbestandteile zerlegt. Am Strahlteiler entstehen zwei Teilstrahlen. Die Phase eines Teilstrahls wird über einen beweglichen Spiegel modifiziert, der sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt. Anschließend werden die Teilstrahlen über den Strahlteiler wieder zusammengeführt. Das Interferogramm stellt schließlich die Strahlleistung als Funktion des variablen Gangunterschiedes dar und wird zur Ermittlung des Spektrums fouriertransformiert. Durch Fouriertransformation des Hintergrund-Interferogramms erhält man das Gerätespektrum $R(\tilde{\nu})$. Nach Ermittlung des Probenspektrums $S(\tilde{\nu})$ auf die gleiche Weise, jedoch mit einer

Probe im Strahlengang lässt sich das Transmissionsspektrum $T(\tilde{\nu})$ ermitteln:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{S(\tilde{\nu})}{R(\tilde{\nu})} . \quad (3.1)$$

Nach Lambert-Beer ist die Intensität $I(\tilde{\nu}, d)$ der Strahlung beim Durchgang durch eine Probe abhängig von ihrem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$ und der Weglänge durch das Medium d :

$$I(\tilde{\nu}, d) = I_0 \exp^{-\alpha(\tilde{\nu})d} . \quad (3.2)$$

Dabei ist I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung. Mit Berücksichtigung von Vielfachreflexion an der Vorder- und der Rückseite der Probe ergibt sich für die Transmission einer Probe mit der Probendicke d folgender Zusammenhang für die Transmission (DIN 50438-2, 1982):

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{(1 - R_{Si})^2 \exp(-\alpha(\tilde{\nu})d)}{1 - R_{Si}^2 \exp(-2\alpha(\tilde{\nu})d)} . \quad (3.3)$$

R_{Si} bezeichnet den materialspezifischen Reflexionskoeffizient von Silicium und beträgt für Silicium 0,300. Der wellenzahlabhängige Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$ kann dann durch Umstellen obiger Gleichung 3.3 gewonnen werden (DIN 50438-2, 1982; DIN 50438-1, 1995; SCHOLZ, 2008):

$$\alpha(\tilde{\nu}) = -\frac{1}{d} \ln \frac{-(1 - R_{Si})^2 + \sqrt{(1 - R_{Si})^4 + 4R_{Si}^2 (T(\tilde{\nu}))^2}}{2R_{Si}^2 (T(\tilde{\nu}))} \quad (3.4)$$

Die Infrarot-Spektren für die Bestimmung der Konzentrationen von interstitiellem Sauerstoff O_i und substitutionellem Kohlenstoff C_s wurden mit einem „Tensor 27“ FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Optics bei Raumtemperatur aufgenommen. Der Durchmesser des kreisrunden Messflecks betrug rund acht Millimeter und wurde durch eine Blende an der Probenhalterung realisiert. Zunächst wurden in der Probenkammer die Spektren der $2,0 \pm 0,25$ mm dicken, beidseitig polierten Proben im Transmissionsmodus für den Wellenzahlbereich $500-1300 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} . Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit haben Messwertschwankungen im Bereich von maximal 5 % ergeben.

Um Beiträge der Phononen und der freien Ladungsträger zur Absorption von den gemessenen Spektren abzuziehen, wurden Differenzspektren $\alpha_v(\tilde{\nu}) = \alpha_{Probe} - \alpha_{Referenz}$ jeweils mit einer hochreinen Float-Zone Silicium Probe mit annähernd derselben Dicke und Dotierung wie die zu untersuchende Probe ermittelt. Abbildung 3.1 zeigt drei solche Differenzspektren, also die Absorption α der Probe nach der Korrektur mit der Float-Zone Referenz. Üblicherweise wird für die Berechnung der Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs das Absorptionssignal

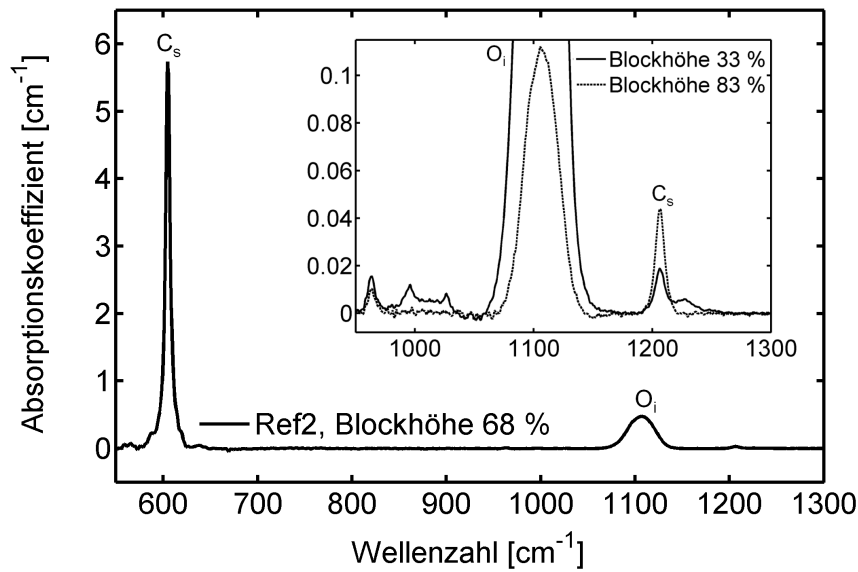


Abbildung 3.1: Typische Absorptionsspektren von multikristallinem Silicium mit Absorptionsbanden des substitutionellen Kohlenstoffs und interstitiellem Sauerstoff.

bei 1107 cm^{-1} beziehungsweise für den substitutionellen Kohlenstoff das Signal bei 605 cm^{-1} genutzt. Über die Signalhöhen in den berechneten Absorptionsspektren wurden schließlich die Verunreinigungskonzentrationen c_v für den interstitiellen Sauerstoff und den substitutionellen Kohlenstoff berechnet, indem der jeweilige Absorptionskoeffizient α_v mit dem entsprechenden Kalibrierfaktor F (siehe Tabelle 3.1) multipliziert wurde:

$$c_v = F \cdot \alpha_v . \quad (3.5)$$

Für einige der gemessenen Proben war die Absorption durch freie Ladungsträger unterhalb von 700 cm^{-1} so stark, dass das Kohlenstoffsignal bei 605 cm^{-1} nicht mehr ausgewertet werden

Tabelle 3.1: Kalibrierfaktoren für Raumtemperatur zur Bestimmung von Verunreinigungen mit der FTIR-Methode.

Verunreinigung	Absorptionsbande [cm^{-1}]	Kalibrierfaktor [cm^{-2}]	Literaturquelle
Substitutioneller Kohlenstoff C_s	605	$1,00 \cdot 10^{17}$	DIN 50438-2 (1982)
Substitutioneller Kohlenstoff C_s	1206	$1,89 \cdot 10^{19}$	KRESSNER-KIEL et al. (2009)
Interstitieller Sauerstoff O_i	1107	$3,14 \cdot 10^{17}$	DIN 50438-1 (1995)

konnte (KLEVENZ, 2009). Um dennoch den Kohlenstoffgehalt abschätzen zu können, wurde das deutlich schwächere Signal Absorptionssignal bei 1206 cm^{-1} für die Auswertung genutzt. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Kalibrierfaktor ermittelt. Das Absorptionssignal bei 1206 cm^{-1} wurde hierfür über eine Kurvenanpassung isoliert, da dieses mit der bei 1225 cm^{-1} erscheinende, durch Sauerstoffpräzipitate verursachte Absorptionsbande (LAWERENZ, 2002) teilweise überlappt. Abbildung 3.2 zeigt das Ergebnis einer Kurvenanpassung mit der Metho-

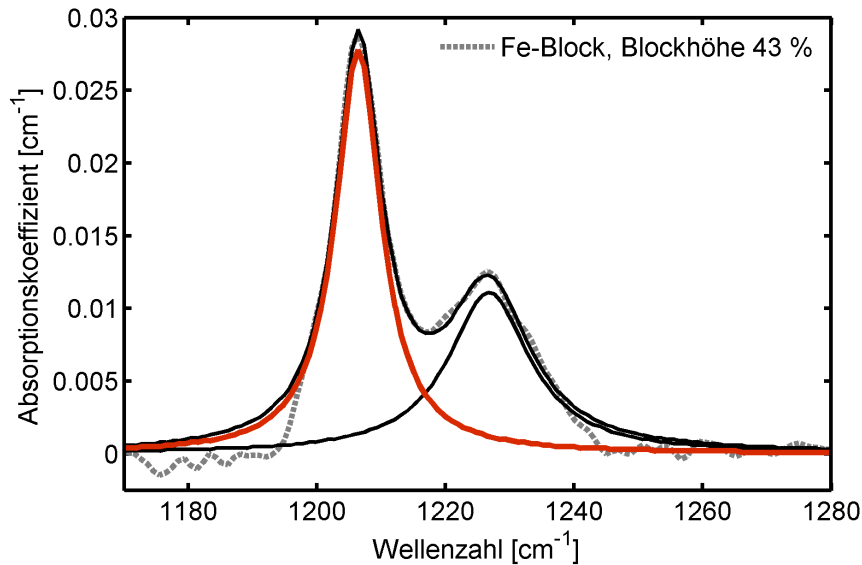


Abbildung 3.2: Kurvenanpassung zur Ermittlung der Absorption des Kohlenstoffs bei 1206 cm^{-1} für eine Probe aus einem intentional mit Eisen verunreinigtem Block.

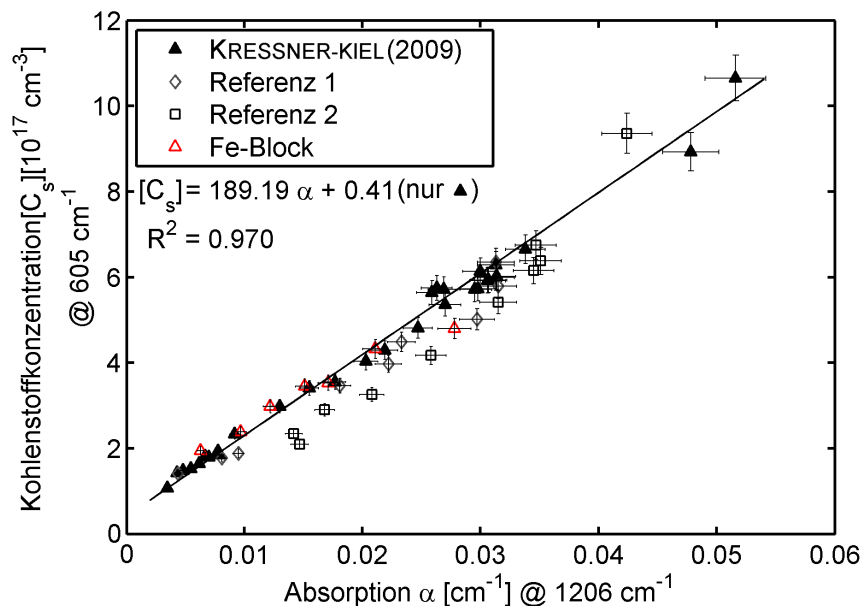


Abbildung 3.3: Bestimmung des Kalibrierfaktors für die Berechnung der Kohlenstoffkonzentration aus dem Absorptionsspektrum bei 1206 cm^{-1} .

de der kleinsten Quadrate an einer Probe aus dem Fe-Block aus 43 % der Blockhöhe (siehe Abschnitt 4.1). Die Bande der Kohlenstoffabsorption bei 1206 cm^{-1} kann so aus dem Spektrum isoliert werden. Zur Ermittlung des Kalibrierfaktors wurden Messdaten aus mehreren Blockhöhen von insgesamt fünf Siliciumblöcken herangezogen, die unter gleichen Kristallisationsbedingungen hergestellt worden waren (siehe Abschnitt 4.1.1 und KRESSNER-KIEL et al., 2009). Die nach oben beschriebener Methode ermittelten Konzentrationen des substitutionellen Kohlenstoffs wurden den Absorptionskoeffizienten bei 1206 cm^{-1} gegenübergestellt (Abbildung 3.3). Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden. Der so ermittelte Kalibrierfaktor für die Absorption bei 1206 cm^{-1} beträgt $1,89 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ und kann für die Konzentrationsbestimmung des substitutionellen Kohlenstoffs genutzt werden (siehe auch Tabelle 3.1 und KRESSNER-KIEL et al., 2009).

Der ermittelte Kalibrierfaktor liegt an der oberen Grenze des von LAWERENZ (2002) abgeschätzten Wertebereichs von $1,0 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ bis $1,89 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$. Die zusätzlich in die Grafik eingetragenen Absorptionswerte der Referenz 1, der Referenz 2 und des Fe-Blocks wurden zu einem späteren Zeitpunkt gemessen. Die erneute lineare Regression mit allen Daten ergibt einen korrigierten Kalibrierfaktor von $1,79 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ ($R^2 = 0,927$).

3.2 Bestimmung der Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger

Mit der *Surface Photovoltage* Methode (SPV) kann die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bestimmt werden. Insofern diese Methode nur am Rande eingesetzt wurde, soll das Prinzip hier nur kurz umrissen werden. Für weitergehende Details sei auf die entsprechend ausführliche Literatur zu diesem Thema verwiesen. Grundlegendes zu Prinzipien und Methodik wurde von GOODMAN (1961) zusammengefasst. Eine sehr ausführliche Darstellung wurde beispielsweise von KRONIK & SHAPIRA (1999) erstellt. CASTALDINI et al. (2002) beschreiben die Möglichkeiten der Methode insbesondere im Hinblick auf den Einsatz bei der Materialcharakterisierung von Solarsilicium. Technische Details zur Umsetzung der Messung wurden ausführlich von LAWERENZ (2002), SCHOLZ (2008) sowie von KADEN (2014) beschrieben.

Die Diffusionslänge L ist abhängig von der Diffusionskonstante D der Minoritätsladungsträger im Silicium (siehe Abschnitt 2.3, Gleichung 2.4), die aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Material nicht exakt angegeben werden kann. Für die Minoritätsladungsträger (Elektronen) im p-dotierten Silicium wird sie von CUEVAS et al. (2011) mit $D_n = 27\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ angegeben. Für die Bestimmung der Diffusionslänge mit der SPV-Methode werden die Photospannungen gemessen, die sich aufgrund der Bandverbiegung an der Oberfläche und deren Änderungen einstellen. Dieses Verhalten hängt sehr stark von der Beschaffenheit der Oberfläche ab, weswegen diese vor der Messung einer speziellen Reinigung unterzogen wird. Die Probenoberfläche wird zunächst mechanisch glatt poliert. Es folgt eine Reinigungsätze mit einem Gemisch aus einem Teil 65-prozentiger Salpetersäure, vier Teilen 40-prozentiger Flusssäure und vier

Teilen Essigsäure (100-prozentig). Nach einigen Stunden hat sich auf der Probenoberfläche eine neue Siliciumoxidschicht gebildet, die eine geeignete Bandverbiegung verursacht. Wird nun die Probe mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt, so stellen sich aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefen des Lichtes verschiedene Photospannungen an der Oberfläche der Probe ein. Unter Photospannung ist dabei die Änderung ΔV des Oberflächenpotenzials zu verstehen, welche durch eine Änderung der Bandverbiegung durch die einfallenden Photonen an der Oberfläche auftritt. Es stellt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des eingestrahnten Photonenflusses (Ω_{eff}) zur Oberflächenphotospannung (ΔV) und der Eindringtiefe ($1/\alpha$) des Lichtes ein. Aus der graphischen Darstellung erhält man an der Stelle $\Omega_{eff}/\Delta V = 0$ schließlich die negative Diffusionslänge der Ladungsträger. Diese Methode wurde von GOODMAN (1961) entwickelt, weswegen die graphische Darstellung des Zusammenhangs auch bekannt ist als „Goodman-Plot“.

3.3 Spektroskopische Ellipsometrie

Die optischen Eigenschaften eines Materials sind mit den strukturellen und elektrischen Eigenschaften eng verknüpft. Mit der Ellipsometrie kann eine aufgebrachte transparente Schicht oder ein Schichtsystem auf einem Substrat hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ellipsometrie zur Bestimmung von Schichtdicken halbtransparenter Aluminiumschichten verwendet, die zur Herstellung von Schottky-Strukturen auf Silicium aufgebracht wurden (siehe Abschnitt 3.4.4). Im Folgenden wird das Prinzip der Ellipsometrie in Grundzügen vorgestellt. Weiterführende Details sind in verschiedentlicher Literatur zu finden (z.B. BRÜCKER, 2007; FALTERMEIER, 2007; TOMPKINS & IRENE, 2005).

Das Prinzip der spektroskopischen Ellipsometrie ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Durch Reflexion linear polarisierten Lichtes, welches unter einem Winkel Φ_0 auf die Probe eingestrahlt wird, entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Es wird die Änderung des Polarisationszustandes eingestrahnten Lichtes durch Reflexion am Medium untersucht. Das elektrische Feld einer Lichtwelle kann mit dem komplexen Jones-Vektor beschrieben werden:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |E_p| e^{i\delta_p} \\ |E_s| e^{i\delta_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Dabei repräsentieren E_p und E_s die parallel zur Einfallsebene stehende Komponente (Index p), beziehungsweise die senkrechte Komponente (Index s) des elektrischen Feldes der einfallenden (Index i), beziehungsweise der reflektierten Welle (Index r). Durch die Reflexion kommt es bei der reflektierten Welle zur Phasenschiebung $\Delta = \delta_s - \delta_p$ zwischen den Komponenten. Die senkrechte und die parallele Komponente E_s und E_p werden außerdem bei der Reflexion in unterschiedlichem Maße gedämpft. Das Verhältnis der Amplituden steht in Zusammenhang

mit dem Winkel Ψ (siehe Abbildung 3.4), der mit dem Analysator im Strahlengang des reflektierten Lichtes bestimmt wird. Die Beiträge von Amplitude und Phasenverschiebung ergeben den Polarisationszustand der Welle. Die einfallende und die reflektierte Welle können beschrieben werden mit

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} |E_p^i| e^{i\delta_p^i} \\ |E_s^i| e^{i\delta_s^i} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{E}_r = \begin{pmatrix} |E_p^r| e^{i\delta_p^r} \\ |E_s^r| e^{i\delta_s^r} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Das Verhältnis der Amplituden zwischen einfallender und reflektierter Welle für die senkrechte, beziehungsweise die parallele Komponente des elektrischen Feldes wird über die komplexen Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten $r_s = E_s^r/E_s^i$ und $r_p = E_p^r/E_p^i$ beschrieben, mit $r_s = e^{i\delta_s}$ und $r_p = e^{i\delta_p}$.

Die Polarisation der einfallenden Lichtwelle kann mit $\chi^i = E_p^i/E_s^i$ beschrieben werden, die Polarisation der reflektierten Welle wird mit $\chi^r = E_p^r/E_s^r$ definiert (ABENDROTH, 2004). Die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie beschreibt nun die Änderung der Polarisation durch Reflexion an der Probe und verknüpft die zu messenden ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ mit den Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten:

$$X = \frac{\chi^i}{\chi^r} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_1 - \delta_2)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.8)$$

Die ellipsometrischen Messungen wurden an einem spektroskopischen Ellipsometer SOPRALAB GES 5E bei den Einfallswinkeln $\Phi_1 = 65^\circ$ und $\Phi_2 = 70^\circ$ durchgeführt. Die Schichtdicken wurden schließlich mit der Software SOPRA WinElli II über die nicht-lineare Anpassung der ellipsometrischen Winkel an die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie bestimmt (Gleichung 3.8). In ein solches Modell werden Parameter wie optische Eigenschaften des Materials

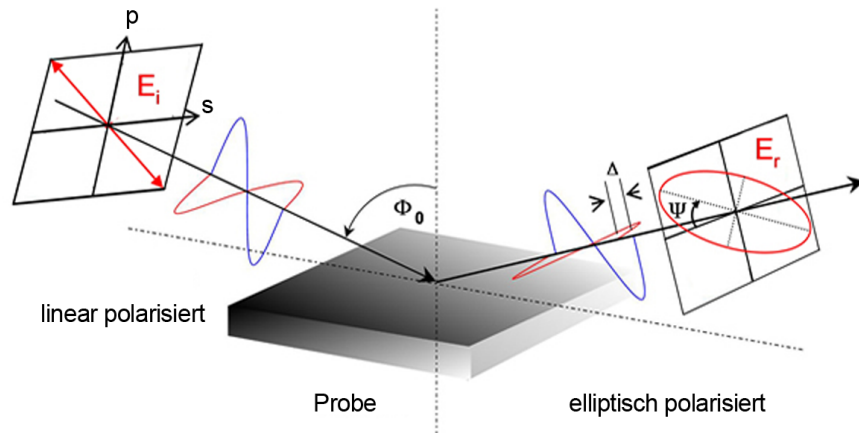


Abbildung 3.4: Prinzip der spektroskopischen Ellipsometrie (TRINITY COLLEGE DUBLIN, 2012).

und Einfallswinkel eingesetzt. Für die Auswertung wurde ein Modell für den Schichtaufbau aufgestellt, welches zwischen dem Siliciumsubstrat und der Aluminiumschicht eine Zwischenschicht einschließt¹. Es liegt nahe, dass es sich hierbei um das native Siliciumoxid (SiO_2) handelt. Analog wurde eine Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3) in das Modell aufgenommen, die sich auf dem Aluminium bildet.

3.4 Photoneninduzierter Stromfluss in Solarzellenstrukturen

Eine Solarzelle hat die Aufgabe, die Energie des einfallenden Sonnenlichts in elektrischen Strom umzuwandeln. Ermöglicht wird dies durch den speziellen Aufbau einer Solarzelle, der die Separation von erzeugten Ladungsträgern am pn-Übergang ermöglicht. Genau dieses Prinzip macht sich die LBIC-Methode (*Light Beam Induced Current*) zunutze. Analog werden durch Einstrahlung von Laserlicht auch am Schottky-Übergang Ladungen getrennt und der resultierende Stromfluss kann gemessen werden. Die Methode ist nachfolgend mit den wichtigsten Funktionen und Eigenschaften, dem Aufbau und Prinzip des Verfahrens sowie den verwendeten Parametern beschrieben. Weitere technische Details wurden beispielsweise von RINIO (1996) dokumentiert.

3.4.1 Prinzip der Light Beam Induced Current - Methode

Eine Solarzelle wird lokal mit einem Laserspot beleuchtet. Aus dem Gleichgewicht von Generation und Rekombination von Ladungsträgern, die am pn-Übergang der Solarzelle getrennt werden, resultiert ein Kurzschlussstrom, der mit der LBIC-Methode gemessen werden kann. Der gemessene Kurzschlussstrom wird dann unter Einbeziehung weiterer Parameter wie Lichtleistung und Reflexion in die *interne Quanteneffizienz (IQE)* umgerechnet. Über die interne Quanteneffizienz ist es schließlich möglich, auf den lokalen Anteil der Rekombination von Ladungsträgern rückzuschließen.

Ohne den Einfluss der Reflexion an der Oberfläche zu berücksichtigen, kann über den Kurzschlussstrom zunächst die externe Quanteneffizienz (EQE) berechnet werden. Sie gibt den Anteil derjenigen Photonen an, die im Kurzschlussfall zum messbaren Strom beitragen:

$$EQE := \frac{I_{sc}/e}{P_L/(hc/\lambda)} . \quad (3.9)$$

Hierbei ist I_{sc} der Kurzschlussstrom, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum, λ die eingestrahlte Wellenlänge und P_L die Lichtleistung. Der Kurzschlussstrom ist abhängig von der Anzahl der auftreffenden Photonen. Die interne

¹Das Modell für die ellipsometrische Charakterisierung der hergestellten Schottky-Kontakte wurde ebenso wie einige Ergebnisse von Frau Dr. Barbara Abendroth zur Verfügung gestellt.

Quanteneffizienz wird unter Einbeziehung der Reflexion an der Oberfläche wie folgt definiert:

$$IQE := \frac{1}{1 - R} \frac{I_{sc}/e}{P_L/(hc/\lambda)}, \quad (3.10)$$

wobei R einen Korrekturfaktor für Reflexionsverluste darstellt, der über die Messung der seitlichen sowie der senkrechten Reflexion für jeden Messpunkt ermittelt wird (siehe Abschnitt 3.4.2).

Eine ideale Solarzelle hätte eine Interne Quanteneffizienz von 100 %. Reale, mit industriellen Fertigungsmethoden prozessierte, monokristalline Solarzellen erreichen üblicherweise Werte von bis zu etwa zwischen 95-98 %. Für multikristallinen Solarzellen sind hingegen nur Mittelwerte im Bereich von 85-95 % zu erwarten. Die Rekombination der erzeugten Überschussladungsträger durch Punkt- und ausgedehnte Defekte im Zellvolumen kann insbesondere in multikristallinen Solarzellen stark erhöht sein. Rekombinationsverluste an der Vorderseite der Solarzelle sind bei Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 827 nm vernachlässigbar, da der Großteil der Photonen erst in der Basis absorbiert wird. Die Rekombination der Ladungsträger an der Rückseite wird bei klassischen Solarzellen durch das *Back Surface Field* (BSF) reduziert, kann jedoch durchaus zur Reduzierung der internen Quanteneffizienz beitragen.

3.4.2 Aufbau und Parameter der Messmethode

Der Messaufbau der LBIC-Methode ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Monochromatisches Licht wird über eine Singlemode Glasfaser in eine fokussierende Optik eingekoppelt (im Bild nicht dargestellt). Im Gegensatz zur SR-LBIC-Methode (*Spectral Resolved Light Beam Induced Current*), die mehrere Wellenlängen nutzt, werden die Messungen bei nur bei einer Wellenlänge durchgeführt. Es existiert eine Abhängigkeit der internen Quanteneffizienz und der Wellenlänge λ , die sich mit der Simulationssoftware PC1D veranschaulichen lässt. Aus diesem Zusammenhang und experimentellen Daten zur Diffusionslänge der Ladungsträger ermittelte Rinio den Zusammenhang der internen Quanteneffizienz und der Diffusionslänge für eine Wellenlänge von 838 nm (siehe Gleichung 3.14 in Abschnitt 3.6.1). Dieser Zusammenhang wurde auch für die LBIC-Messungen verwendet, die in dieser Arbeit ausschließlich mit einer Laserlichtquelle der Wellenlänge 827 nm durchgeführt wurden.

Die Wahl der Wellenlänge ist entscheidend für die Informationstiefe, da die Eindringtiefe des Laserlichtes direkt mit der Wellenlänge korreliert. Ein Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten von Silicium wird von Nartowitz 1985 auf der Grundlage experimentell bestimmter Werte verschiedener Gruppen vorgeschlagen (NARTOWITZ & GOODMAN, 1985). Demnach

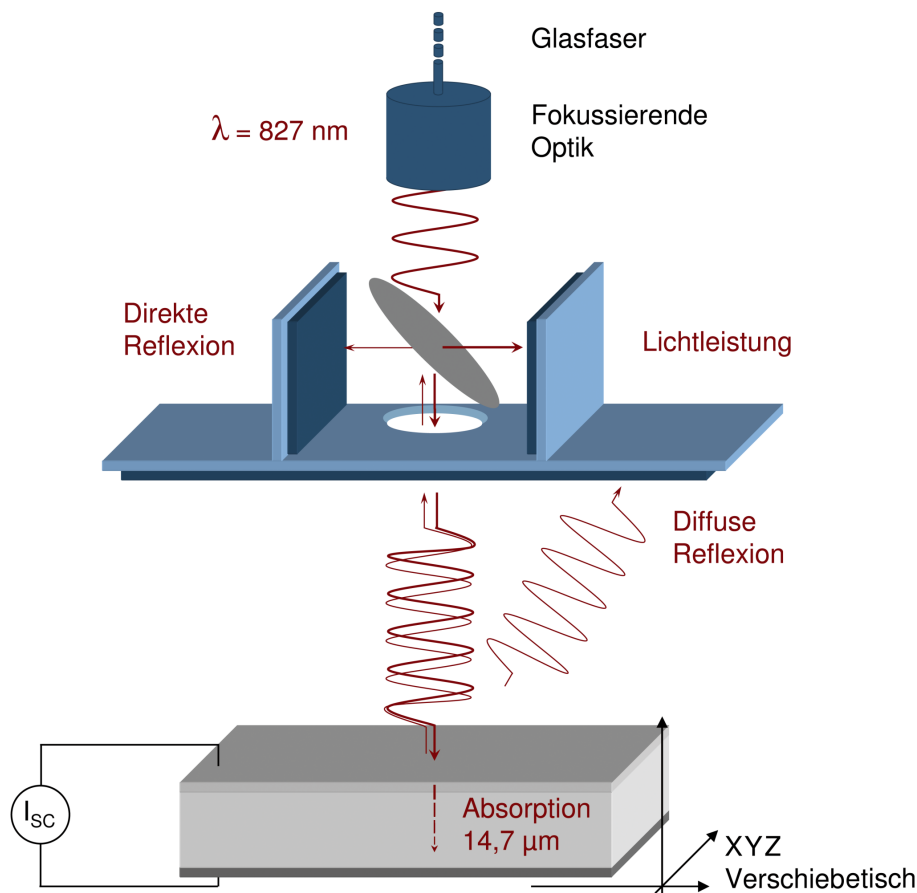


Abbildung 3.5: Schematische Messanordnung zur Messung des Kurzschlussstroms mit der LBIC-Methode (*Light Beam Induced Current*). Die Probe wird auf dem Verschiebetisch verfahren. Über die Tischhöhe wird die Breite des Lichtflecks eingestellt. Neben dem Kurzschlussstrom wird auch die direkte, sowie die diffuse Reflexion detektiert.

kann $\alpha(\lambda)$ im Wellenlängenbereich 700-1050 nm wie folgt berechnet werden:

$$\alpha(\lambda)[cm^{-1}] = \left(\frac{84,732}{\lambda[\mu m]} - 76,417 \right)^2. \quad (3.11)$$

Bei einer Wellenlänge von 827 nm beträgt die mittlere Eindringtiefe 14,7 μm . Mit Emitterdicken von höchstens 600 nm kann man davon ausgehen, dass der Großteil der Photonen im Basismaterial absorbiert wird und die Oberflächenrekombination nur einen geringen Einfluss auf das Signal hat (RINIO, 1996).

Die Solarzelle wird punktuell beleuchtet und der resultierende Kurzschlussstrom über die Kontakte der Zelle gemessen. Durch Abrastern der Zelle kann so die orts aufgelöste Information über Rekombinationsverluste in der Zelle gewonnen werden. Der Vorteil dieser Messmethode und speziell im verwendeten Aufbau liegt in der hohen Ortsauflösung von bis zu 6,25 μm . Eine hohe Auflösung ist allerdings gleichbedeutend mit mehr Messpunkten und unter Um-

ständen mit wesentlich längeren Messzeiten. Die Ströme sind sehr klein (im Mikroampere-Bereich) und werden zur Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses über ein Lock-In-System detektiert. Für rauscharme Messungen muss daher über die Zeit integriert oder die Lichtleistung erhöht werden. Für hohe Ortsauflösungen muss neben der Verringerung der Schrittweite auch der Lichtfleckdurchmesser verkleinert werden. Das kann unter Umständen zu stärkeren Schwankungen der Messsignale führen, weswegen sich letzten Endes die Messzeit verlängert. Für Überblicksmessungen, z.B. über ganze Solarzellen wurden örtliche Auflösungen von 250,0 μm , 100,0 μm , 25,0 μm und 12,5 μm verwendet. Hochauflösende Messungen mit 12,5 μm wurden für die Korrelation mit der Versetzungsdichte durchgeführt. Wiederholungsmessungen haben gezeigt, dass die Messungen sehr gut reproduzierbar sind. Unsystematische Messfehler erreichen etwa ein Prozent des Messwertes.

3.4.3 Beleuchtungsstärke und Lichtfleckgröße

Die Größe des Lichtfleckes wurde in Kompromiss mit der Messzeit und der zu untersuchenden Probenfläche gewählt. Lichtfleckdurchmesser bis etwa sechs Mikrometer sind einstellbar. Für hochauflösende Messungen, deren Ergebnisse unter anderem für Korrelationen mit der Versetzungsdichte dienen sollten, wurden der Lichtfleckdurchmesser und die Schrittweite jeweils auf 12,5 μm festgelegt. Rekombinationsaktive Korngrenzen und Versetzungscluster können bei dieser Auflösung gut erkannt werden.

Der gemessene Kurzschlussstrom als Maß der Effizienz resultiert aus der Ladungsträgerlebensdauer und ist somit einerseits abhängig von der Anzahl der generierten Ladungsträger, andererseits kann er jedoch stark verringert werden durch Verluste über die verschiedenen Rekombinationswege (siehe Abschnitt 2.3). Insbesondere im multikristallinen Silicium, bei dem mit einer großen Anzahl von Störstellenniveaus unterschiedlicher Niveaus zu rechnen ist, kann die Stromausbeute aufgrund starker Rekombination lokal teilweise gravierend reduziert sein. Die Ladungsträgerlebensdauer ist abhängig von der Ladungsträgerdichte und von der Anzahl vorhandener rekombinationsaktiver Defekte. Mit kleiner werdendem Lichtfleck bei konstanter Strahlungsleistung wird die Beleuchtungsintensität pro Fläche erhöht. Es ist zunächst davon auszugehen, dass sich dadurch die Ladungsträgerdichte im darunter liegenden Volumen entsprechend erhöht. Bei der Berechnung der internen Quanteneffizienz aus dem Kurzschlussstrom (siehe Gleichung 3.10) wird der Einfluss der Beleuchtungsstärke wieder herausgerechnet. Aufgrund der Verringerung des Lichtfleckdurchmessers ist eine Relevanzverschiebung zwischen den verschiedenen Rekombinationsmechanismen denkbar.

Um den Einfluss der Lichtleistung und der Lichtfleckgröße auf die Quanteneffizienz abschätzen zu können, wurden Vorversuche durchgeführt. Die Beleuchtungsstärke und der Durchmesser des Lichtfleckes wurden zu diesem Zweck variiert und die Auswirkungen der Maßnahme auf die Höhe des Kurzschlussstroms bestimmt. Es zeigte sich, dass mit der verwendeten Versuchsanordnung lediglich die Änderung der Lichtleistung einen Einfluss auf den Kurz-

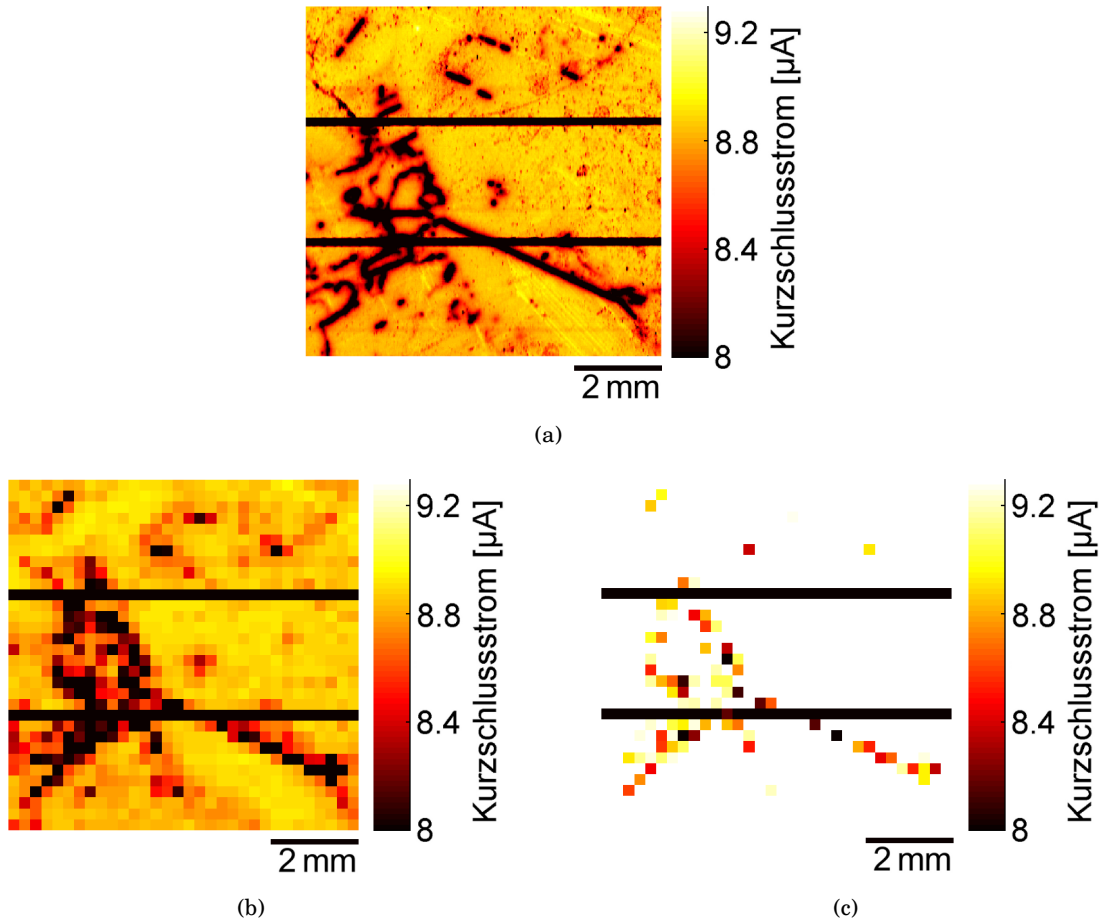


Abbildung 3.6: Variation der Lichtfleckdurchmesser und der Beleuchtungsstärke bei LBIC-Messungen an einer Solarzellenprobe aus einem Referenzblock (Ref2, siehe Abschnitt 4.1). (a) Schrittweite 12,5 µm und Lichtleistung 15,0 µW (b) Schrittweite 250,0 µm und Lichtleistung 15,0 µW (c) Schrittweite 250,0 µm und Lichtleistung 17,0 µW.

schlussstrom hat. Abbildung 3.6 verdeutlicht dies. Die Solarzellenprobe stammt aus dem Referenzblock Ref2 aus 83 % der Blockhöhe. Es wurden vergleichbare Kurzschlussströme für die Messung mit einer Auflösung 12,5 µm (a) und für die Messung mit 250,0 µm (b) gemessen. Die Mittelwerte des Kurzschlussstroms für den gesamten Probenausschnitt, inklusive der Kontaktfinger, betrugen 8,5 µA beziehungsweise 8,4 µA. Ein deutlicher Unterschied dagegen ist bei der Erhöhung der Laserleistung um 2,0 µW auf 17,0 µW zu erkennen (c). Hier betrug der Mittelwert des Kurzschlussstroms $I_{sc} = 9,5 \mu\text{A}$. Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass bei Verkleinerung des Lichtfleckdurchmessers die Anzahl der erzeugten Ladungsträger wie erwartet gleich bleibt. Weiterhin ist abzuleiten, dass die lokale Ladungsträgerdichte nicht weiter erhöht wird und nicht zur Verschiebung der hauptsächlich vorherrschenden Rekombinationsmechanismen führt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Ladungsträgerdiffusion. Der Kurzschlussstrom wird im statischen Zustand gemessen. Ladungsträger können nach ihrer Erzeugung auch lateral diffundieren und außerhalb des direkt angeregten Volumens rekombinieren. Zu vergleichbaren Schlussfolgerungen kommt auch RINIO (2004) anhand theoretischer Betrachtungen. Die laterale Diffusion der Ladungsträger aus dem Anregungsgebiet

Tabelle 3.2: Verwendete Lichtleistungen und Lichtfleckdurchmesser.

Messvariante	Kapitel/ Abschnitt	Laserleistung [μW]	Lichtfleck- durchmesser [μm]
Übersichtsmessungen (ganze Zelle)	5	17,0	250,0
Übersichtsmessungen (Ausschnitt)	6.2.3	11,0	100,0
Hochaufgelöste MessungenAusschnitt	6, 8, 7	11,0	12,5

heraus wird vor allem dann angenommen, wenn der Lichtfleckdurchmesser kleiner ist als die Diffusionslänge der Ladungsträger. In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Lichtleistungen und Lichtfleckdurchmesser zusammengefasst. Die Lichtleistung für vergleichende Messungen der ganzen Solarzellen (siehe Kapitel 5) betrug $17,0 \mu\text{W}$ bei einem Lichtfleckdurchmesser von $250,0 \mu\text{m}$, also 306 W/m^2 . Das entspricht etwa einem Drittel des von der American Society for Testing and Materials (ASTM) festgelegten Standardbeleuchtung von AM 1,5 für simulierte Bestrahlungen, dem wiederum die globale Strahlungsleistung 1000 W pro Quadratmeter entspricht (WAGEMANN & ESCHRICH, 2007; ASTM G173 - 03, 2012). Die spektrale Verteilung ist ebenfalls in der Norm der International Electrotechnical Commission (IEC) festgelegt (WAGEMANN & ESCHRICH, 2007). Für höher auflösenden Messungen wurden außerdem $100 \mu\text{m}$ und $12,5 \mu\text{m}$ für den Lichtfleckdurchmesser verwendet. In Anbetracht des starken Signalrauschens bei sehr kleinen Lichtfleckgrößen bei gleichzeitig sehr kleiner Lichtleistung (zum Beispiel $12,5 \mu\text{m}$ und 100 nW), welches nur durch längere Integrationszeiten auszugleichen ist, wurden die Messungen bei höheren Beleuchtungsstärken durchgeführt. Eine Vervielfachung von Messzeiten, was unter Umständen zu einer Messdauer von mehreren Tagen für eine Probe führen kann, sollte zugunsten der regelmäßigen Überprüfung und Regulierung der Messparameter vermieden werden. Die Lichtleistung wurde bei den letztgenannten Auflösungen auf $11,0 \mu\text{W}$ eingestellt. Es ergaben sich somit Beleuchtungsstärken von rund $90,0 \text{ kW}$ pro Quadratmeter beziehungsweise $1,4 \text{ kW}$ pro Quadratmeter.

Bei starker Beleuchtung wird die Fermienergie in Richtung Leitungsband verschoben. Die Besetzungswahrscheinlichkeit von Störstellen in der Bandlücke steigt, weswegen deren Beitrag zur Rekombination von Minoritätsladungsträgern eingeschränkt sein kann. Es kann somit zur künstlichen Erhöhung der externen und der internen Quanteneffizienz kommen. Der Effekt ist jedoch abhängig von der Beleuchtungsintensität sowie der hier unbekannten Lage und Anzahl aller vorhandenen Störstellen in der Bandlücke. Für den Vergleich der bei zum Teil bei starker Beleuchtung untersuchten Siliciumproben bedeutet ein nicht gefundener Unterschied daher nicht zwingend dessen Nichtexistenz. Ein gefundener Unterschied deutet jedoch tatsächlich auf Qualitätsunterschiede hin. Bei Annahme gleicher Ausgangsbedingungen, ist ein Vergleich der Proben bei höheren Lichtintensitäten als der empfohlenen Standardbeleuchtung also dennoch sinnvoll. Auf die Vergleichbarkeit der Proben wird in Kapitel 4 eingegangen.

3.4.4 Messung des Kurzschlussstroms an Schottky-Strukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsexperimente zum Zwecke der Kontamination von Waferproben mit Eisen, beziehungsweise Kupfer durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2). Die Proben wurden anschließend unter anderem hinsichtlich ihrer räumlich aufgelösten Quanteneffizienz, beziehungsweise des Kurzschlussstroms untersucht (siehe Abschnitt 6.2.1). Weiterhin wurde der Kurzschlussstrom von unprozessierte Nachbarwafern (im Sinne industrieller Prozessierung) örtlich aufgelöst gemessen und mit dem der benachbarten, industriell prozessierten Solarzelle verglichen (siehe Kapitel 8). Diese Untersuchungen konnten erst durch die Herstellung von Schottky-Strukturen ermöglicht werden, für die als Vorderseitenkontakt Aluminium, und als Rückseitenkontakt der industriell hergestellte Rückseitenkontakt der Solarzelle beziehungsweise Gallium verwendet wurde. Es ist bekannt, dass sich Schottky-Strukturen in ihren Eigenschaften von Solarzellen-Strukturen unterscheiden. Über die resultierenden Auswirkungen auf die Untersuchungen mit der LBIC-Methode wird in diesem Abschnitt berichtet. Die Herstellung der Schottky-Dioden wird detaillierter in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Die interne und die externe Quanteneffizienz hängen nicht nur von den Materialeigenschaften und, im Falle der internen Quanteneffizienz, auch von der Reflexion ab. Bei LBIC-Messungen an Schottky-Kontakten wird außerdem die Strahlung beim Durchgang durch das Metall anteilig absorbiert. Die Absorption steigt, wie auch die Reflexion, mit zunehmender Schichtdicke. Weiterhin weisen Schottky-Kontakte eine geringere integrierte Spannung auf als pn-Übergänge, was ebenfalls als Einflussfaktor für eine Verringerung der gemessenen Quanteneffizienz in Frage kommt. Ebenso kann es zur erhöhten Rekombination von Ladungsträgern an den Probenoberflächen beziehungsweise Grenzflächen kommen. Abbildung 3.7 zeigt ein typisches Ergebnis einer topographischen Messung der internen Quanteneffizienz an einer Schottky-Diode mit Aluminiumkontakt, wenn die oben beschriebene Methode für industriell

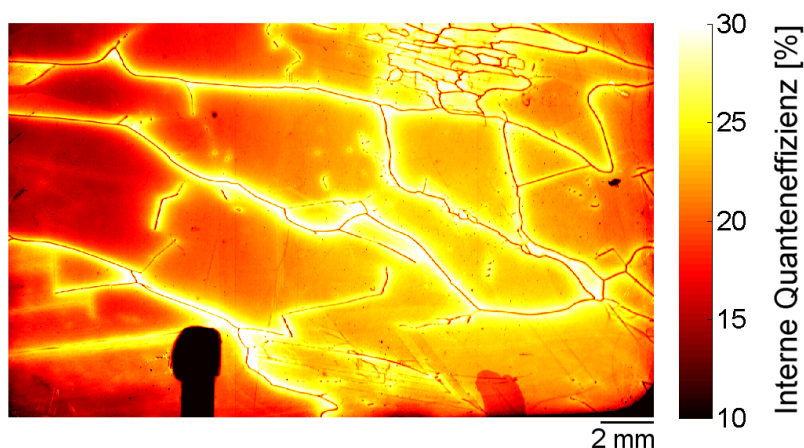


Abbildung 3.7: LBIC-Topogramm einer unprozessierten Waferprobe mit halbtransparenter Aluminiumschicht auf der Vorderseite und Gallium auf der Rückseite (Fe_{82} , aus dem Parallelwafer zu Fe_{83} , siehe Kapitel 4). Das LBIC-Signal wurde mit einer Ortsauflösung von $12,5 \mu\text{m}$ gemessen.

gefertigte Solarzellen angewendet wird. Das LBIC-Signal wurde mit einer Ortsauflösung von $12,5 \mu\text{m}$ gemessen. Die unprozessierte Waferprobe stammte aus einem stark mit Eisen verunreinigten Block (Fe-Block) aus 82 % der Gesamthöhe (siehe Abschnitt 4.1.2). Im unteren Bildrand ist die Anschlussklemme zu sehen, über die das Signal abgenommen wird. Die dargestellten ermittelten internen Quanteneffizienzen wurden mit dem implementierten Modell für Solarzellen bestimmt (siehe Gleichung 3.10). Es fällt auf, dass die Werte der internen Quanteneffizienz einer solchen Probe im Vergleich zu Solarzellenproben, die Werte bis zu 100 % annehmen können, allgemein geringer sind.

Es wurde überprüft, welchen Einfluss die Solarzellenstruktur auf das LBIC-Signal hat und inwieweit die Methode auf die Schottky-Strukturen angewendet werden kann. Hierfür wurde zunächst ein Ausschnitt einer industriell gefertigten Solarzelle aus dem Referenzblock 2 (siehe Kapitel 4) mit der originalen Struktur und mit einer Schrittweite von $12,5 \mu\text{m}$ gemessen. Anschließend wurde die Zellstruktur auf der Vorderseite durch Polieren entfernt mit einer halbtransparenten Aluminiumschicht versehen (siehe Abschnitt 4.3), über die die Probe bei der wiederholten Messung kontaktiert wurde. Der Vergleich der Kurzschlussströme erfolgte jeweils über die Mittelwerte 20 kleiner Messgebiete ($125,0 \cdot 162,5 \mu\text{m}^2$) an den selben Orten auf der Probe, wobei unter anderem Korngrenzen als Orientierungshilfe dienten. Die entsprechenden Werte wurden schließlich gegenübergestellt (siehe Abbildung 3.8). Es konnte ein positiv linearer Zusammenhang gefunden werden, jedoch auch die Erkenntnis, dass der Kurzschlussstroms bei Messung über präparierte Schottky Strukturen ($I_{sc,O}$) im Vergleich zur Messung an der originalen Solarzellstruktur ($I_{sc,S}$) verringert ist. Mögliche Ursa-

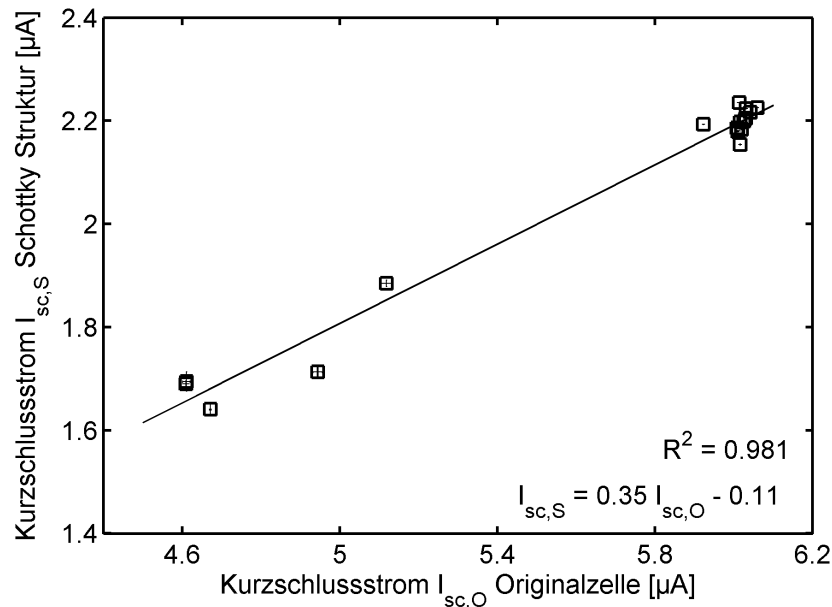


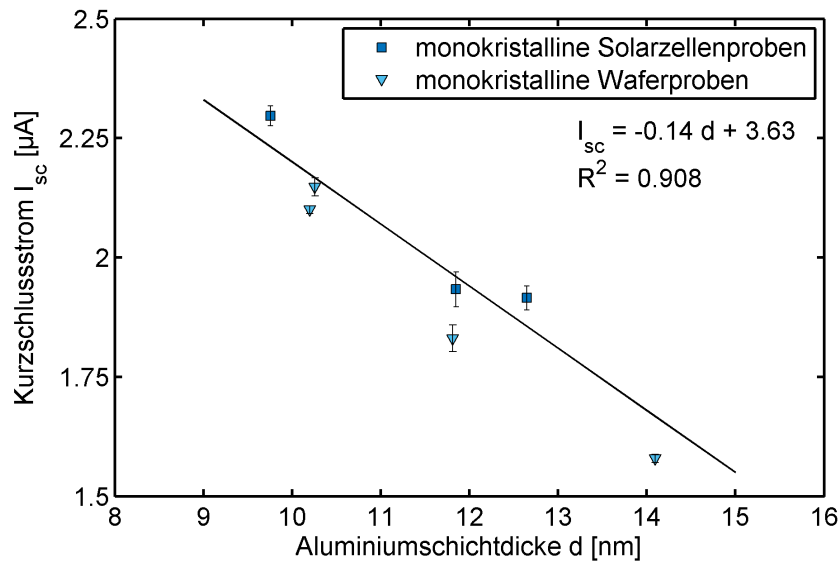
Abbildung 3.8: Einfluss der Solarzellstruktur auf den Kurzschlussstrom einer Solarzelle aus dem Referenzblock 2 (siehe Kapitel 4). Der Kurzschlussstroms ist bei Messung über eine zuvor präparierte Schottky Struktur ($I_{sc,O}$) im Vergleich zur Messung an der originalen Solarzellstruktur ($I_{sc,S}$) verringert. Der Zusammenhang ist linear.

chen hierfür sind oben bereits genannt worden. Die Standardabweichungen der Werte in den Messgebieten sind etwa Größenordnungen kleiner als die Messwerte. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass gezielte Verunreinigung des Materials mit Kupfer oder Eisen diesen Effekt der Verringerung des Kurzschlussstroms durch die Schottky-Struktur nicht erkennbar beeinflusst. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um für das verwendete Messverfahren ein Modell für Schottky-Dioden zur Ermittlung der internen Quanteneffizienz zu entwickeln. Dennoch können mit der LBIC-Methode vergleichende Messungen an Schottky-Strukturen durchgeführt werden. Bei möglichst gleicher Schichtdicke wird dabei der lokale Kurzschlussstrom gemessen.

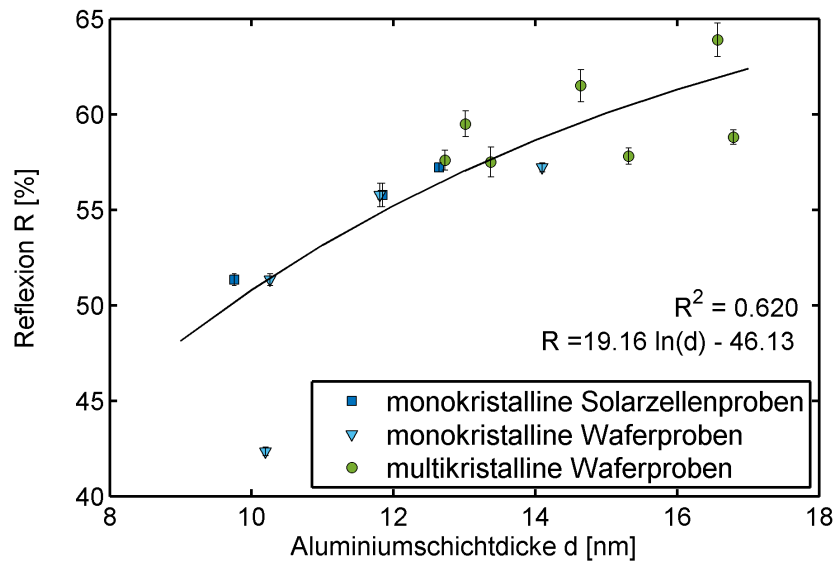
Einfluss der Aluminium-Schichtdicke. Relevante Größen, die bei Messungen mit der LBIC-Methode direkt von der Dicke der aufgetragenen Schicht beeinflusst werden, sind die Reflexion und die Einstrahlungsleistung. Wird ein größerer Anteil des eingestrahnten Lichts reflektiert, kann nur ein geringerer Teil die Metallschicht passieren. Beim Durchgang durch das Metall ist dann wiederum der Anteil des absorbierten Lichts verschieden. Bei zehn Nanometer durchdrungenem Aluminium ist damit die eingestrahlte Lichtleistung auf 28,4 % abgefallen. Der Berechnung liegt ein Wert von $\alpha = 1,26 \cdot 10^6$ zugrunde (WEBER, 2003). Die Absorption in der Siliciumoxid-Zwischenschicht ist vergleichsweise schwach und wird hier nicht weiter berücksichtigt. Es muss weiterhin gewährleistet sein, dass die verwendete Wellenlänge genügend groß ist und damit sicherzustellen, dass der Großteil der eingestrahnten Photonen erst im Volumen und nicht bereits in der Verarmungszone absorbiert wird. Die hier verwendete Wellenlänge von 827 nm führt nach Absorption eines Teiles der Photonen in der aufgetragenen Schicht zur Generation von Ladungsträgern hauptsächlich in der neutralen Zone bis zu einer Eindringtiefe von knapp 15 μm .

Bei Messungen mit der LBIC-Methode ist es technisch nicht möglich, an jedem Messpunkt die effektive Einstrahlungsleistung nach Absorption durch das Aluminium direkt zu bestimmen. Diese ist abhängig von der Schichtdicke, die wiederum nur schwer zugänglich ist. Um vergleichbare Messbedingungen für die mit Aluminium kontaktierten Proben herzustellen ist es vor allem entscheidend, die Proben hinsichtlich der Aluminiumschichten identisch zu präparieren (siehe Abschnitt 4.3). Die Schichtdicke des aufgetragenen Aluminiums wurde mit der spektralen Ellipsometrie bestimmt (siehe Abschnitt 3.3). Der Kurzschlussstrom und die Reflexion wurden anschließend mit einer Schrittweite von 100 μm auf einem Gebiet von zwei Quadratzentimetern gemessen. Es zeigte sich bei beiden eine Abhängigkeit von der Schichtdicke (Abbildung 3.9). Weiterführende Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit zeigten ähnliche Zusammenhänge (JIPTNER, 2010).

Einfluss des Rückseitenkontaktes. Sowohl die klassische Solarzelle als auch die Schottky-Struktur wird auf der Rückseite ohmsch kontaktiert. Im Standardprozess wird der Wafer mit einer rückseitig aufgetragenen Aluminiumschicht gefeuert. Das sich ausbildende *Back Surface*



(a)



(b)

Abbildung 3.9: Schichtdickenabhängigkeit des (a) Kurzschlussstroms und (b) der Reflexion, die mit der LBIC-Methode gemessen und anschließend für jede Probe gemittelt wurden. Über den Kurzschlussstrom der multikristallinen Proben wird in Abschnitt 6.2 und in Kapitel 8 berichtet.

Field verringert die Rekombination an der Rückseite. Für die Herstellung der Schottky-Diode wurde stattdessen Gallium auf die Rückseite der Waferproben aufgebracht. Um den Einfluss der Rückseite auf die Quantenausbeute abzuschätzen, wurde von einigen industriell gefertigten Solarzellenproben rückseitig etwa 30 μm weggepoliert und ein Galliumkontakt aufgebracht. Da das Back Surface Field üblicherweise nur einige hundert Nanometer (LEGUIJT et al., 1995) bis wenige Mikrometer (KAMINSKI et al., 2002) tief in die Basis reicht kann davon ausgegangen werden, dass die ursprüngliche Struktur vollkommen entfernt wurde. Im Anschluss

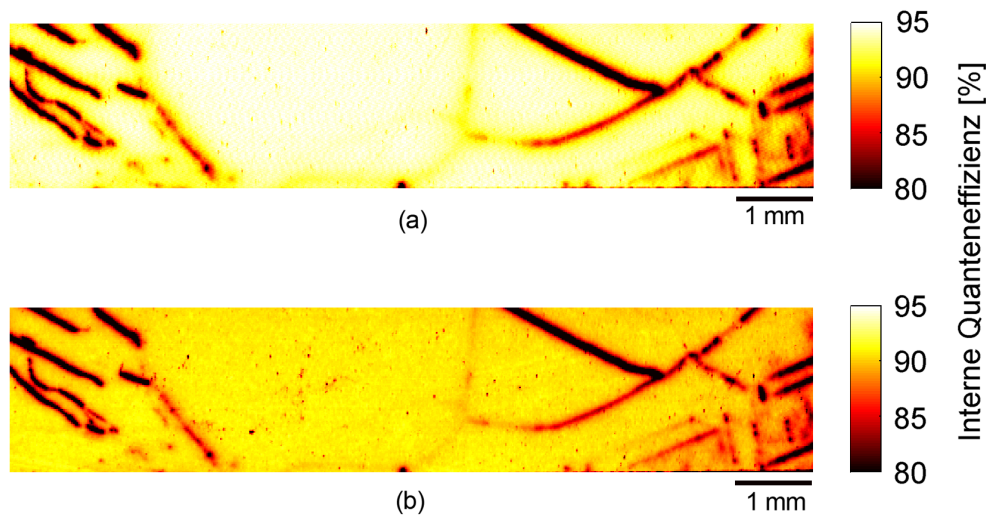


Abbildung 3.10: Vergleichsmessungen mit einer Lichtleistung von $15,0 \mu\text{W}$ und $12,5 \mu\text{m}$ Schrittweite an einer Solarzelle aus einem Referenzblock (Ref2₈₄, siehe Kapitel 4) (a) zunächst mit originalem Rückseitenkontakt und (b) anschließend mit Gallium auf der Rückseite.

wurden wiederholt LBIC-Messungen durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass der Rückseitenkontakt mit Gallium die Quanteneffizienz nur schwach verringert. Abbildung 3.10 veranschaulicht dies. Im Mittel wichen die internen Quanteneffizienzen der mit Gallium kontaktierten Struktur um zwei Prozent von denen der industriell gefertigten Struktur ab. Unter Einbeziehung des maximalen Messfehlers der LBIC-Messung im Bereich von einem Prozent kann für den Einfluss der Rückseite eine maximale Verringerung der gemessenen IQE-Werte bezogen auf die Werte der industriell hergestellten Solarzellenstruktur von drei Prozent abgeschätzt werden.

3.5 Bestimmung der Versetzungsdichte

In dieser Arbeit wurden Versetzungsdichten an Solarzellenproben und an unprozessierten Waferproben bestimmt. Mittels eines optimierten, halbautomatischen Verfahrens wurden nach lichtmikroskopischer Aufnahme von Bildserien die Positionsdaten aller als Versetzungen identifizierten Objekte erfasst. Aus diesen wurde schließlich die Versetzungsdichte als Maß der Versetzungen pro Fläche bestimmt. Insbesondere die Probenpräparation und die Objekterkennung sind bei dieser halbautomatischen Verfahrensweise manuell zu optimieren. Dieser Abschnitt fasst die einzelnen Schritte zur Messung der Versetzungsdichte und die wichtigsten anzupassenden Parameter zusammen.

3.5.1 Sichtbarmachen der Versetzungen

Vor der Aufnahme der Bildserien mit dem Lichtmikroskop wurden die Proben entsprechend präpariert. Da die Auszählung von Versetzungen im nachfolgenden Schritt an Software gekoppelt und somit eine subjektive Beurteilung nur im Zuge der Voreinstellungen möglich ist, sind die Anforderungen an die Probenoberfläche sehr hoch. Die entsprechenden ca. 2,5-2,5 cm² großen Ausschnitte wurden aus den Solarzellen beziehungsweise den Wafern herausgesägt und anschließend in bis zu sechs Schritten mit verschiedenen Schleifpapieren und Poliertüchern einseitig mechanisch poliert. Die Vorderseitenkontakte der Solarzellen waren dabei vollständig zu entfernen, ebenso der darunter liegende Emitter. Um die Proben jedoch nicht zu stark auszudünnen, wurde der Abtrag auf etwa 30-40 µm begrenzt. Starke Kratzer und verbleibende Verunreinigungen auf der Probenoberfläche stellen potentielle Fehlerquellen dar und mussten daher so gut wie möglich reduziert werden.

Die polierten Proben wurden im nächsten Schritt mit der sogenannten „SECCO-Ätze“ behandelt. Das Gemisch besteht nach SECCO D' ARAGONA (1972) aus einem Volumenteil einer 0,15-molaren Lösung von K₂Cr₂O₇ in destilliertem Wasser sowie zwei Volumenteilen HF (49 %). Die Abtragsrate beträgt in etwa 1,5 µm pro Minute. Setzt man nun eine sehr glatt polierte Probe für mehrere Sekunden bis Minuten dieser Ätzlösung aus, wird sowohl das Obeflächenoxid entfernt, als auch die Durchstoßpunkte von Versetzungslinien an der Oberfläche sichtbar gemacht. Auch andere Gitterdefekte wie Korngrenzen, Zwillingskorngrenzen, Stapelfehler, und verbliebene feine Polierspuren können so sichtbar gemacht werden. Untersuchungen von RINIO (2004) haben jedoch gezeigt, dass Ausscheidungen im Allgemeinen selbst nach vierminütiger Secco-Ätzung nur sehr flach angeätzt sind und daher im Hellfeld nur geringen Kontrast erzeugen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei den meisten Defekten, die an der Oberfläche derartige Ätzgrübchen hinterlassen, um Versetzungen handelt. Die Ätzlösung wirkt weitgehend unabhängig von der Kristallorientierung.

Es kann allerdings immer wieder beobachtet werden, dass nicht alle Versetzungen (und Korngrenzen) angeätzt beziehungsweise gleich gut angeätzt werden. Beziehungsweise kann prinzipiell auch mehr als ein Durchstoßpunkt von einem Ätzgrübchen überdeckt werden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird jedoch davon ausgegangen, dass sich die Effekte einerseits über die Flächen herausmitteln, andererseits das Probenmaterial insofern vergleichbar ist, als das es sich hinsichtlich des Ätzens ähnlich verhält. Das konnte bei der Optimierung der Ätzdauer bestätigt werden. Ein Vergleich der Proben untereinander ist daher zulässig.

Die Ätzgrübchen korrelieren in ihrer Größe mit der Ätzdauer und können dann mit Unterstützung einer geeigneten Software als Objekte identifiziert und registriert werden. Studien zur optimalen Ätzdauer sind bereits von RINIO (2004) und LAWERENZ (2002) durchgeführt worden und sollen hier nicht detaillierter vorgestellt werden. Nach eigenen Untersuchungen wurde für die untersuchten Proben eine optimale Ätzdauer von 70 s gefunden.

3.5.2 Lichtmikroskopische Aufnahme von Bildserien und Objektzählung

Mit einem Lichtmikroskop der Firma LEITZ (Modell Ergolux AMC[®]) mit angeschlossener CCD-Kamera und einem XYZ-Verschiebetisch wurden für jede Probe im Hellfeldmodus (senkrechte Beleuchtung) Bildserien mit 500-facher Vergrößerung aufgenommen. Je nach Messfeldgröße wurden jeweils mehrere tausend Graustufenbilder mit 256 Grauwerten gemeinsam mit den Positionskoordinaten des Verschiebetisches gespeichert. Für ein Messfeld beispielsweise einer Größe von $10 \cdot 10 \mu\text{m}^2$ werden $58 \cdot 78$ Bilder mit den Abmessungen $174 \cdot 130 \mu\text{m}^2$ pro Bild aufgenommen. Die angeätzten Versetzungen, Korngrenzen und andere Strukturen erscheinen im Hellfeldmodus dunkel. Die Steuerung der Bildaufnahme sowie die Objekterkennung erfolgt Computer gestützt über Skripte, die mit der Software ImageC[®] (Firma IMTRONIC GmbH) mit Visual Basic erstellt worden sind². Zusätzlich zu den Bildern, die nach Zusammensetzen den Probenausschnitt abbilden, wird ein Referenzbild aufgenommen, mit dem alle Bilder korrigiert werden. Auf diese Weise werden die Vignettierung und gegebenenfalls andere kleine Fehler auf den Mikroskopiebildern beseitigt.

Für die Erkennung der Versetzungen als Objekte werden die Bilder zunächst binarisiert. Schließlich ist die Anpassung von Objektparametern notwendig, da Proben unterschiedlicher Herkunft und Eigenschaften trotz gleicher Ätzdauern oft nur annähernd gleich gut und gleich schnell angeätzt werden. Die Anpassung der Objektparameter erfolgt manuell. Es handelt sich also um ein halbautomatisches Verfahren zur Bildauswertung. Alle Objekte, die sich mit einem definierten Kontrastwert eindeutig vom Hintergrund abheben werden später per Software automatisch hinsichtlich festgelegter Merkmale untersucht. Die wichtigsten Merkmale für die Unterscheidung der Versetzungen von Korngrenzen, verbliebenen Polierspuren und eventuell sichtbaren anderen Strukturen wie beispielsweise Ausscheidungen sind:

- Die *Fläche* der zu erkennenden Objekte kann für Einzel- und Mehrfachversetzungen, sowie für Versetzungscluster festgelegt werden.
- *Minimaler* und *maximaler Feretdurchmesser* sind Ausdehnungsmaße des Objektes, die in allen Richtungswinkeln von 0° bis 360° gesucht werden.
- Der *Formfaktor* $F = 4\pi A/U$ ist gleich Eins, wenn die Form des Objektes genau einer Kreisfläche mit der Fläche A und dem Umfang U entspricht und wird für länglichere Objekte kleiner. Insbesondere Korngrenzen können aufgrund ihres sehr kleinen Formfaktors sehr gut ausgeschlossen werden. Mehrfachversetzungen, die in einer Reihe angeordnet sind werden meist trotz ihres ebenfalls geringen Formfaktors auch als solche erkannt, da sie oft Lücken aufweisen.
- Das *Achsenverhältnis* gibt das Verhältnis der Längen von Haupt- und Nebenachse einer Ellipse an, die an das Objekt angepasst ist.

²M. Rinio, A. Lawerenz, J. Beyer, C. Funke

Tabelle 3.3: Typische Werte für entscheidende Parameter zur Erkennung von Versetzungen als Objekte nach 70 s Ätzdauer. Über die Parameter können Einzel- und Mehrfachversetzungen sowie Versetzungscluster voneinander unterschieden und sonstige Objekte aus der Zählung ausgeschlossen werden (zum Beispiel Korngrenzen).

Klassifikation	Fläche [μm^2]	Formfaktor	Feret- durchmesser	Achsen- verhältnis
Einzelversetzung	0,15-1,5	0,1-0,9	0,5-2,5	0-1
Mehrfachversetzung	> 1,5	0,15-0,7	2,5-4	0,2-1
Versetzungscluster	> 1,5	> 0,18	> 2,5	0-1

Mittels der genannten Kriterien wird zudem eine Unterscheidung zwischen Einzelversetzungen, aneinandergereihten Versetzungen (Mehrfachversetzungen) sowie Versetzungsclustern vorgenommen. Die Möglichkeit ist daher gegeben, einzelne Gruppen aus der Betrachtung auszuschließen. In dieser Arbeit wurden jedoch alle Versetzungen einbezogen. In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Parameter für die Objekterkennung beispielhaft für eine typische Probe mit 70 s Ätzdauer aufgeführt. Der Algorithmus zur automatischen Objekterkennung ist detailliert von RINIO (2004) beschrieben.

3.5.3 Berechnung der Versetzungsdichte aus den Objektdaten

Die ermittelten Objekte (Abschnitt 3.5.1) werden mit ihren Positionen gespeichert. Aus dieser Datei kann dann die Versetzungsdichte ρ berechnet werden. Sie stellt ein Maß für die Anzahl der Versetzungen pro Fläche dar. Für die Berechnung der Versetzungsdichte nach RINIO et al. (2002) und RINIO (2004) wird angenommen, dass die Versetzungen geradlinig und senkrecht zur Oberfläche angeordnet sind, sodass für jede Versetzungslinie genau ein Durchstoßpunkt mit der Probenoberfläche gefunden werden kann.

Es soll der elektrische Einfluss von Versetzungen untersucht werden. Es ist daher sinnvoll, eine Reichweite der Versetzungen festzulegen, bis zu welcher sie die Ladungsträger in ihrer Umgebung noch beeinflussen. In der Berechnung der Versetzungsdichte wird dies mit einer Gewichtungsfunktion umgesetzt, die proportional zur Wahrscheinlichkeit sein soll, mit der ein Elektron die Versetzung noch erreicht. In die Gewichtungsfunktion (Gleichung 3.13) gehen die vereinfachenden Annahmen räumlich konstanter Diffusionslänge L' sowie die Erzeugung der Ladungsträger innerhalb eines unendlich langen schmalen Zylinders ein. Die Versetzungsdichte in einem Punkt bei unterschiedlicher Gewichtung der Versetzungen mit unterschiedlichen Abständen zu diesem Zentrum wird dann berechnet mit:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^I g(r_i) \frac{\Delta N}{\pi r_i^2 - \pi r_{i-1}^2}}{\sum_{i=1}^I g(r_i)} . \quad (3.12)$$

Dabei sind r_i äquidistante Radien um das Zentrum und ΔN die Anzahl der Versetzungen im Gebiet zwischen r_i und r_{i-1} . I ist der Index des größten Abstandtringes zum Zentrum. Diese Entfernung beschreibt den maximalen Abstand, den eine Versetzung haben darf, um noch zur Versetzungsdichte für den gewählten Punkt beizutragen. Die Gewichtsfunktion (Gleichung 3.13) stammt aus einer analytischen Abschätzung der Überschussladungsträgerdichte bei der Messung des Kurzschlussstroms:

$$g(r) = K_0 \left(-\frac{r}{L'} \right) \quad \text{für } r \geq R_0 . \quad (3.13)$$

K_0 ist dabei die modifizierte Besselfunktion zweiter Art und nullter Ordnung. R_0 steht für den Radius des als Zylinder angenäherten Zentrums der Ladungsträgergeneration. Für den Fall der Lichtanregung mit der in dieser Arbeit verwendeten Messanordnung bei LBIC-Messungen ist $R_0 = 12,5 \mu\text{m}$, was dem verwendeten Lichtfleckradius entspricht. Für die Korrelation mit der internen Quanteneffizienz wurde für alle Proben als Abschneideradius $r_{\text{max}} = 80 \mu\text{m}$ gewählt. Die mittlere Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in den untersuchten Gebieten wurde mit $L' = 150 \mu\text{m}$ angenommen.

3.6 Rekombinationsaktivität von Versetzungen

In Abschnitt 2.3 wurden verschiedene Rekombinationsmechanismen erläutert, die im kristallinen Silicium zur Verringerung der Lebensdauer beziehungsweise der Diffusionslänge führen können. Im multikristallinen Silicium sind insbesondere Verluste an Korngrenzen und Versetzungen zu erwarten. Die Rekombination an Versetzungen kann stark vom Grad der Dekoration mit Verunreinigungsatomen beeinflusst werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Rekombinationsstärke Γ gibt Auskunft über das Potenzial von Versetzungen, Ladungsträger zu vernichten.

3.6.1 Einfluss der Versetzungsdichte auf die interne Quanteneffizienz

Das Donolato-Modell zur Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Versetzungsdichte $L(\rho)$ (siehe Gleichung 2.14 in Abschnitt 2.3.2) wurde von RINIO (2004) für die Abhängigkeit der

internen Quanteneffizienz von der Versetzungsdichte $IQE(\rho)$ für Solarzellen erweitert. Rinio passte mit der Simulationssoftware PC1D den theoretischen Zusammenhang $IQE(\lambda)$ an eine experimentelle Messwertkurve an. Mit den so ermittelten Solarzellenparametern für einen konventionellen Ofenprozess ermittelte er schließlich den Zusammenhang $IQE(L)$ für ein Wellenlänge von 838 nm:

$$IQE(L) = y_0 + \sum_{i=1}^3 A_i \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{t_i}\right) \right] \quad (3.14)$$

mit den Parametern $y_0 = 0,0576$, $A_1 = 0,160$, $t_1 = 108 \mu\text{m}$, $A_2 = 0,358$, $t_2 = 33,1 \mu\text{m}$, $A_3 = 0,36$ und $t_3 = 9,42 \mu\text{m}$. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen an Solarzellenproben wurde dieser Zusammenhang zugrunde gelegt.

3.6.2 Experimentelles Vorgehen zur Korrelation der internen Quanteneffizienz mit der Versetzungsdichte

Für gültige Werte von Γ und L_0 haben sich Bedingungen zur Bereichsauswahl herausgestellt:

- Aus der Überlegung, dass auch Korngrenzen stark rekombinationsaktiv sein können und in ihrer Getterwirkung mit der direkt benachbarter Versetzungen konkurrieren können, sollte ein Abstand von mindestens einer Diffusionslänge zu rekombinationsaktiven Korngrenzen eingehalten werden. Korngrenzen, die im LBIC-Topogramm keinen Kontrast zeigen, sind nicht oder kaum rekombinationsaktiv und stören die Bestimmung der Rekombinationsaktivität an benachbarten Versetzungen nicht.
- Zumeist sind Versetzungen innerhalb einer ausgewählten Versetzungsanordnung unterschiedlich rekombinationsaktiv. Das äußert sich darin, dass in der entstandenen Punktwolke kein Zusammenhang entsprechend der Gleichung 2.14 erkennbar und daher ein Kurvenfit mit den Parametern Γ und L_0 nicht sinnvoll ist. Der ausgewählte Bereich sollte dann soweit verkleinert werden, bis er nur noch Versetzungen gleicher Rekombinationsstärke enthält. Sehr oft können aufgrund dessen für eine Versetzungsanordnung kein Γ -Wert und L_0 bestimmt werden. Typische gültige Bereiche bei den untersuchten Proben liegen in der Größenordnung bis etwa $0,5 \text{ mm}^2$.

Die Korrelation der internen Quanteneffizienz mit der Versetzungsdichte erfolgte mit der von RINIO (2004) entwickelte Software DISCORR. Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft das Ergebnis bei gültiger Bereichsauswahl an einer Solarzellenprobe aus der mittleren Blockhöhe des Fe-Blocks (siehe Kapitel 4). An die Datenpunkte wird unter Einbeziehung der Zusammenhänge 2.14 und 3.14 eine theoretische Kurve angepasst. Durch Minimierung der mit dem Logarith-

mus der Versetzungsdichte gewichteten Fehlerquadratsumme erhält man so die beiden Parameter Γ und L_0 . Der Korrelation voraus geht eine Koordinatentransformation, für die zuvor die Koordinaten von mindestens drei markanten Punkten in beiden Messsystemen (LBIC-Methode und Verschiebetisch des Lichtmikroskops) ermittelt werden müssen. Diese Methode wurde mehrfach ausführlich von Rinio beschrieben (zum Beispiel RINIO et al., 2002; RINIO, 2004).

Als markante Punkte wurden bei den durchgeführten Untersuchungen zumeist Kreuzungen von Korngrenzen gewählt. Durch Wahl von bis zu sechs Referenzpunkten konnten Abweichungen auf maximal 20 μm reduziert werden. Abweichungen können beispielsweise durch den Abtrag der oberen Siliciumschichten beim Polieren zwischen den beiden Messungen auftreten. In Abbildung 3.11 sind zusätzlich zur angefitteten je zwei weitere simulierte Donolato-Rinio-Kurven dargestellt, bei denen die Parameter Γ (links) beziehungsweise L_0 (rechts) zur Veranschaulichung variiert wurden.

Sehr oft erhält man beim Versuch der Korrelation nur eine Punktwolke. Als Ursache hierfür wird angenommen, dass die Einzelversetzungen in solchen Anordnung jeweils unterschiedlich stark rekombinationsaktiv sind. Durch die statistische Auswertung der Stichprobendaten in Kapitel 7 sollte eine Beurteilung erleichtert werden, inwiefern sich die Rekombinationsstärken der Versetzungen und die Hintergrunddiffusionslängen für die Metal verunreinigten Proben untereinander und im Vergleich mit Proben aus Ref2 unterscheiden.

Erfahrungen haben gezeigt, dass die Versetzungen selbst in sehr kleinen Probenregionen (kleiner als ein Quadratmillimeter) stark unterschiedlich rekombinationsaktiv sein können. Dabei ist es ganz gleich, um welche Art multikristallinen Siliciums es sich handelt. Es muss daher von einer starken Streuung der Werte ausgegangen werden. Des Weiteren sollte mit stark abweichenden Ausreißern gerechnet werden. Da der Mittelwert sehr anfällig für Ausreißer ist, wird auf die Darstellung dieser Kenngröße verzichtet. Zur Beurteilung der Stichprobendaten wurden Boxplots herangezogen. Aus einer solchen Boxplot-Darstellung können die beiden Quartile $x_{0.25}$ und $x_{0.75}$, der Median $x_{0.5}$ sowie die Spannweite und die Streuung abgelesen werden. Extremwerte, die außerhalb des 1,5-fachen des Interquartilabstandes liegen, sind separat eingezeichnet. In der Box befinden sich also jeweils 50 % der Werte für eine unabhängige Variable. Die Daten wurden nach verschiedenen Kriterien (den unabhängige Variablen) ausgewertet:

- Art der Verunreinigung bzw. Referenz
- Blockhöhe
- Kategorie

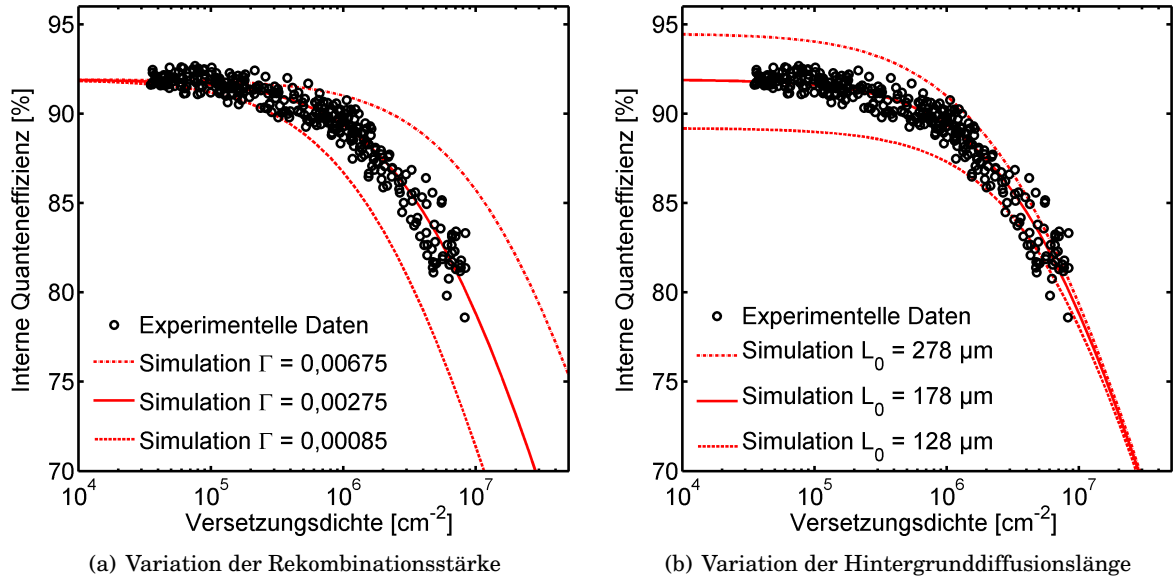


Abbildung 3.11: Korrelation der internen Quanteneffizienz mit der Versetzungsdichte eines Auswahlbereiches auf einer Solarzellenprobe aus dem Fe-Block (siehe Kapitel 4). Mit den Zusammenhängen 2.14 und 3.14 wurden für die experimentell ermittelten Datenpaare die Rekombinationsstärke der Versetzungen $\Gamma = 0,00275$ und die Hintergrunddiffusionslänge $L_0 = 178 \mu\text{m}$ bestimmt. Zur Veranschaulichung des Zusammenhanges sind zusätzlich weitere Simulationsergebnisse für die Variation der Parameter (a) Γ sowie (b) L_0 dargestellt.

3.7 R nfluoreszenzmessungen am Elektronenspeicherring

Der orts aufgelöste Nachweis kleiner Kupfer- und Eisenausscheidungen im oberflächennahen Bulk des Siliciums gelingt mit der μXRF -Methode bis in den Sub-Mikrometerbereich. Wird eine Siliciumprobe hochenergetischer Synchrotronstrahlung ausgesetzt kommt es zur Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung. Die Zusammensetzung der emittierten Strahlung ist für die in der Probe enthaltenen Atomsorten charakteristisch. Die Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung mit einem wellenlängendispersiven Detektor ermöglicht so die Identifikation von Verunreinigungselementen. Vorteilhaft ist die Möglichkeit zur hohen Ortsauflösung, wenn entsprechende optische Elemente zur Fokussierung des Photonenstrahls eingesetzt werden. Durch die hohe Brillianz und die starke Polarisation der Synchrotronstrahlung ist das Hintergrundrauschen im Vergleich zu Röntgenfluoreszenzmessungen in Laborversuchen stark reduziert und so höchste Nachweisempfindlichkeiten bei hoher räumlicher Auflösung möglich. Dabei funktioniert die Methode zerstörungsfrei, was einen entscheidenden Vorteil unter anderem bei Mehrfachuntersuchungen darstellt. Insbesondere Synchrotronanlagen der dritten Generation haben sich durch hohe Photonenflussdichten als sehr hilfreich für die Detektion kleinster Metallausscheidungen in Silicium erwiesen. Mit XRF-Messungen der Advanced Photon Source (APS) am Argonne National Laboratory und der Advanced Light Source (ALS) am Lawrence Berkeley National Laboratory konnten von BUONASSISI et al. (2005) Kupfer- und Eisenausscheidungen im Silicium von nur wenigen zehntel Nanometer Durchmesser nachgewiesen wer-

den. Bei einem Lichtfleckdurchmesser von 200 nm und nur einer Sekunde Messzeit pro Punkt konnten die Autoren Eisensilizidcluster mit einem Radius von 23 ± 5 nm detektieren.

Ortsaufgelöste XRF-Messungen zum Nachweis von Eisen und Kupfer im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich an der BAMline (BESSY II) durchgeführt. Abbildung 3.12 zeigt den prinzipiellen Strahlengang an der BAMline vom Entstehungsort der Strahlung bis zum Probenort, an dem die Probe in die drei Raumrichtungen verfahren werden kann. Der Wellenlängenschieber dient der Erzeugung der brillanten Synchrotronstrahlung. Diese ist in stärkerem Maße brillant, wenn die Anzahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel, Energieband und Zeit besonders hoch ist. Das heißt, die Brillanz ist umso größer, je geringer der Strahl divergiert. Der Abstand von der Quelle bis zur Probe beträgt etwa 35 m. Die Energie des Röntgenstrahls kann mit der in Abbildung 3.12 gezeigten Anordnung im Bereich von 8-35 keV durchgestimmt werden (RIESEMEIER et al., 2005). Die Wahl der Energie beeinflusst unter anderem die Brillanz, die Photonenflussdichte und aufgrund der begrenzten Kanalanzahl des Detektors, die spektrale Auflösung der Fluoreszenz. Nach RIESEMEIER et al. (2007) kann bei einem Ringstrom von 200 Milliampere und neun Kiloelektronenvolt nach dem Monochromator eine maximale Photonenflussdichte von $7,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ erreicht werden. Diese wird um ein bis zwei Größenordnungen verringert durch Verluste bei der Strahlführung und durch das optische Linsensystem, mit dem der Röntgenstrahl bis zu einer Lichtfleckdurchmesser von einem Mikrometer fokussiert werden kann. Für den Probenort kann ein Photonenfluss in der Größenordnung von $10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ bis $10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ angenommen werden.

Nach dem Durchtritt durch eine Ionisationskammer, die die Abnahme des Photonenflusses aufzeichnet, und dem anschließenden Durchgang durch eine der fokussierenden Linsen, trifft der Röntgenstrahl mit einem minimalen Lichtfleckdurchmesser von einem Mikrometer in einem Winkel von 45° auf die Probe und schlägt Elektronen aus den inneren Schalen der Atome. Entsprechend der Schale, die durch ein Elektron wiederauffgefüllt wird, das aus einer äußeren Schale nachrückt, wird die dabei emittierte Strahlung als K-, L- beziehungsweise

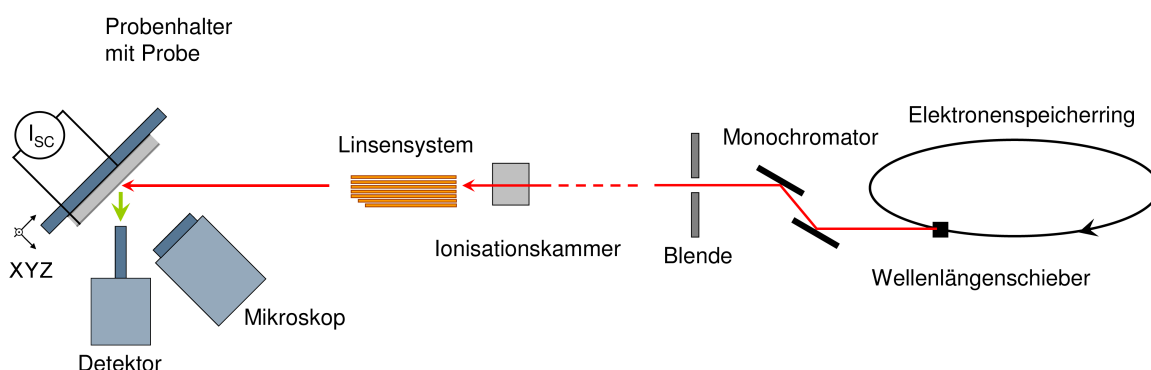


Abbildung 3.12: Schematische Messanordnung für die μ XRF-Topographie an der BAMline (BESSY II). Mit dem Linsensystem wird der Röntgenstrahl bis auf einen Mikrometer fokussiert. Zusätzlich kann über geeignete Kontakte der röntgenstrahlinduzierte Kurzschlussstrom in der Probe gemessen werden (XBIC).

Tabelle 3.4: Röntgenfluoreszenzlinien ($K\alpha$) einiger Elemente THOMPSON et al. (2009)

Element	($K\alpha$) [keV]
Bor	0,18
C	0,28
Si	1,74
Ar	2,96
Fe	6,40
Co	6,93
Cu	8,05

M-Linie bezeichnet. Zusätzlich gibt ein weiterer Index an, ob das Elektron aus der direkt darüber liegenden Schale stammt (α), oder ob es eine Schale übersprungen hat (β). Aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeiten und den daraus resultierenden höheren Intensitäten wird zur Identifikation von Elementen meist die $K\alpha$ -Linie genutzt. In Tabelle 3.4 sind die Energien der charakteristischen $K\alpha$ -Linien einiger relevanter Elemente aufgeführt.

Wie die anregende Röntgenstrahlung wird auch die austretende Fluoreszenzstrahlung beim Durchtritt durch das Silicium abgeschwächt. Die Abschwächung hängt dabei stark von der Energie der Strahlung ab. Sie beträgt nach BUONASSISI et al. (2003) für die $K\alpha$ -Linie von Eisen (6,4 keV) 36 μm und für die $K\alpha$ -Linie von Kupfer (8,0 keV) 70 μm . Aufgrund der Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung können Metallansammlungen von geringer Größe nur oberflächennah nachgewiesen werden. Zudem ist es aufgrund fehlender Tiefeninformation nicht ohne weiteres möglich, genaue Angaben zur tatsächlichen Konzentration der Metalle zu machen. Zusätzlich zur Verteilung von Metallen kann mit dem oben gezeigten Messaufbau die lokale Rekombinationsaktivität untersucht werden, wenn die Probe mit entsprechenden Kontakten versehen wird. Zeitgleich mit der Röntgenfluoreszenzanalyse kann dann für jeden Messpunkt auch der röntgenstrahlinduzierte Kurzschlussstrom detektiert werden (XBIC, *X-ray Beam Induced Current*). Dieses Verfahren beruht auf denselben Prinzipien wie die im Abschnitt 3.4 beschriebenen LBIC-Methode, sowie die EBIC-Methode (*Electron Beam Induced Current*), bei der der Stromfluss durch eingestrahlte Elektronen angeregt wird.

4 Proben und Probenherstellung

Für experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Kupfer und Eisen auf elektrische Eigenschaften in multikristallinem Silicium standen im Rahmen eines Verbundprojektes Modellmaterialien in Form von Wafern und Solarzellen zur Verfügung (KOCH et al., 2010). Die verwendeten Proben werden in diesem Kapitel bezüglich ihrer Herkunft und Eigenschaften vorgestellt und systematisiert. Die Kriterien für die Auswahl der Proben werden angesprochen, jedoch erst im Kapitel 5 anhand von Ergebnissen optischer und elektrischer Messungen verdeutlicht.

Die Verteilung von metallischen Fremdatomen wurde in Waferproben untersucht, die zuvor einer thermischen Behandlung unterzogen worden waren (siehe Abschnitt 6.2). Ein Teil der Proben wurde dabei gezielt mit Kupfer, mit Eisen beziehungsweise mit beiden Metallen kontaminiert. Des Weiteren wird auf die Herstellung von Schottky-Dioden aus Waferproben eingegangen, an denen anschließend lokale Kurzschlussströme gemessen wurden (siehe Abschnitt 6.2, Abschnitt 7.1, sowie Kapitel 8).

4.1 Auswahl der Proben

Dieser Abschnitt widmet sich relevanten Details zur Kristallisation der Siliciumblöcke. Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde auf der Grundlage der beabsichtigten Verunreinigung beziehungsweise der Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse getroffen, die ebenfalls zur Verfügung gestellt wurden (RIEPE et al., 2010).

4.1.1 Blockgegossenes Silicium mit gezielter Verunreinigung

Alle untersuchten Proben stammten aus multikristallinen Siliciumblöcken, die mit der Methode der gerichteten Erstarrung bei der SolarWorld AG hergestellt worden waren. Die für Forschungszwecke eingesetzte Kristallisationsanlage ist ausgelegt für 23 kg Silicium Feedstock. Das Silicium wurde in separaten Quarztiegeln geschmolzen und zur Erstarrung in mit Siliciumnitrid (Si_3N_4) beschichtete Tiegel mit den Abmessungen $17,7 \cdot 27,0 \cdot 20,5 \text{ cm}^3$ gegossen. Um Vergleichbarkeit zwischen den Blöcken herzustellen, wurden die Randbedingungen bei der Kristallisation der Blöcke weitestgehend konstant gehalten. Alle Blöcke wurden gleichermaßen mit Bor dotiert, wobei Widerstandsmessungen Werte im Bereich $0,7 \text{ }\Omega\text{cm}$ bis $1,0 \text{ }\Omega\text{cm}$

ergaben. Die Erstarrung erfolgte mit Geschwindigkeiten von 1,0 cm/h bis 1,1 cm/h (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010).

Einige Blöcke wurden bei der Herstellung gezielt mit Kupfer (Blockbezeichnung *Cu*), mit Eisen (Blockbezeichnung *Fe*) beziehungsweise mit beiden Metallen (Blockbezeichnung *FeCu*) verunreinigt. Dafür wurde der Schmelze jeweils das entsprechende Metall zugegeben. Die Kontrollproben entstammten aus zwei Referenzblöcken (Blockbezeichnung *Ref1* beziehungsweise *Ref2*), die bei ansonsten weitgehend gleichen Kristallisationsbedingungen hergestellt worden waren. Ein dritter Referenzblock (Blockbezeichnung *Ref3*) wurde zeitlich weit vor den anderen Blöcken hergestellt und diente als Probenmaterial für Diffusionsexperimente (siehe Abschnitt 6.2). Die daraus hergestellten Wafer und Solarzellen unterschieden sich hinsichtlich der Abmessungen von denen der übrigen genannten Blöcke. Die Bezeichnungen der Blöcke sowie die zur Schmelze zugegebenen Metalle sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im nachfolgenden Text sowie in den entsprechenden Abbildungen finden sich meist die eben genannten Blockbezeichnungen wieder. Zur Verbesserung der Verständlichkeit wurden gelegentlich auch die Begriffe *Fe-Block*, *Cu-Block*, *FeCu-Block*, sowie für das Referenzmaterial *Referenz 1*, *Referenz 2* und *Referenz 3* verwendet.

Eine Einschränkung hinsichtlich konstanter Randbedingungen ist zu benennen: Die Temperaturführung während der Gesamtdauer des Kristallisationsprozesses variierte aus technischen Gründen, was variierende Temperaturverhältnisse bei der Blockherstellung zur Folge hatte. Davon betroffen waren insbesondere der Cu-Block und die Referenz 2. Dieser Umstand ist in die Interpretation der Ergebnisse einzubeziehen und wird in Kapitel 5 wieder aufgegriffen.

Die Abmessungen der Blöcke sowie ihre Aufteilung für die verschiedenen, hier interessierenden Untersuchungen sind in Abbildung 4.1 skizziert. Mit Ausnahme der Referenz 3 entstanden jeweils eine quadratische Säule für Wafer und Solarzellen mit den Abmessungen $15,6 \cdot 15,6 \text{ cm}^2$, sowie eine nur vier Zentimeter breite Säule und ein weiteres schmales Mittelbrett. Die Randzonen wurden mit drei Millimeter an den kurzen und 10,5 mm an den langen

Tabelle 4.1: Untersuchte Siliciumblöcke mit angestrebter Metallkonzentration.

Blockbezeichnung	Beschreibung	Metallzugabe bei der Kristallisation
Ref1	Referenz 1	keine
Ref2	Referenz 2	keine
Ref3	Referenz 3	keine
Cu	verunreinigt mit Cu	$1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ Cu}$
Fe	verunreinigt mit Fe	$1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ Fe}$
FeCu	verunreinigt mit Fe und Cu	$1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ Cu}$ und $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ Fe}$

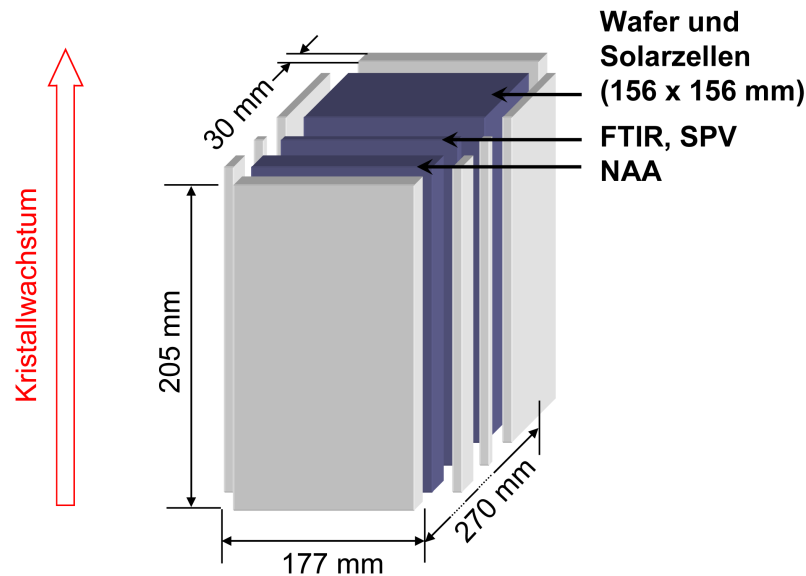


Abbildung 4.1: Sägeschema der Siliciumblöcke. An den kurzen Seiten wurden 30 mm, an den langen Seiten 10,5 mm der Randzone weggeschnitten.

Seiten teilweise weggeschnitten. Aufgrund der Größenrelation Wafer - Tiegel liegen je zwei von vier Außenkanten der Wafer sehr nah am Tiegelrand. Es muss hier mit Beeinflussung der Materialeigenschaften durch Eindiffusion von Verunreinigungen von der Tiegelwand gerechnet werden. Die Abmessungen der Säule aus dem Ref3-Block, die anschließend ebenfalls in Scheiben gesägt wurde, betrug $12,5 \cdot 12,5 \text{ cm}^2$ bei einer Höhe von 19,1 Zentimetern.

Am Mittelbrett wurden die Ladungsträgerdiffusionslängen, sowie die Konzentrationen von interstitiellem Sauerstoff und substitutionellem Kohlenstoff blockhöhenabhängig gemessen (siehe Kapitel 5). Die Gesamtkonzentrationen von Kupfer und Eisen wurden an der schmalen Restsäule bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.2). Die quadratischen Säulen wurden jeweils in $220 \mu\text{m}$ dicke Scheiben zersägt. Anschließend wurde jeder zehnte Wafer bei maximal konstanten Prozessbedingungen mit einem industriellen Zellprozess über Emittendiffusion (Gasphasenprozess) und Siebdruckverfahren prozessiert (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010).

Für blockhöhenabhängige Untersuchungen von optischen und elektrischen Eigenschaften des Siliciums am unprozessierten Material sowie an Solarzellen (siehe Kapitel 5) wurden zwei Referenzblöcke einbezogen. Ref1 wurde zeitlich vor, Ref2 nach den gezielt mit Metallen kontaminierten Blöcken kristallisiert. Für weitere Untersuchungen hinsichtlich der Rekombinationseigenschaften von Versetzungen (siehe Kapitel 7), sowie des Einflusses der Prozessierung (siehe Kapitel 8) wurde die Referenz 2 verwendet. Zum einen können für diesen Block Aussagen zum Metallgehalt gemacht werden (siehe Abschnitt 4.1.2). Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse zur Sauerstoffkonzentration und der internen Quanteneffizienz muss weiterhin die Qualität der Referenz 2 als schlechter als die der Referenz 1 eingestuft werden (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3). Wie in Kapitel 5 dargestellt, werden Qualitätsverluste auf den möglichen Einfluss der Haltezeit bei der Kristallisation zurückgeführt. Durch die Verwendung

Tabelle 4.2: Bezeichnung der Referenzblöcke ohne gezielte Verunreinigung und Verwendung in dieser Arbeit.

Blockbezeichnung	Verwendung	Kapitel
Ref1	Vergleich zur Referenz 2	5
Ref2	Blockhöhenabhängige Untersuchungen	5
	Einfluss der Prozessierung	8
	Rekombinationsaktivität von Versetzungen	7
Ref3	Verteilung metallischer Verunreinigungen	6

der Referenz mit minderer Qualität als Kontrollmaterial sollten nicht eliminierte Einflüsse des Kristallisationsprozesses auf die Güte des Materials minimiert werden. Ein dritter Referenzblock (Ref3) lieferte die Waferproben für Diffusionsversuche, über die in Kapitel 6 berichtet wird. In Tabelle 4.2 sind die Referenzblöcke mit ihrer Verwendung in dieser Arbeit und den entsprechenden Kapiteln noch einmal aufgeführt.

4.1.2 Verteilung der Metalle im Block

Abbildung 4.1.2 zeigt die höhenabhängigen Cu- und Fe-Konzentrationen der absichtlich kontaminierten Blöcke, sowie der Referenz 2, an denen die Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen untersucht wurden (siehe Kapitel 7). Es handelt sich hierbei um die Gesamtkonzentrationen der Metalle. Die Werte wurden mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bestimmt und zur Verfügung gestellt (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010). Die Referenz 1 wurde diesbezüglich nur wenig untersucht, weshalb hier auf eine Darstellung verzichtet wurde. In der Referenz 2 konnte nur an einigen Messpunkten Eisen nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze beider Metalle liegt bei 10^{13} cm^{-3} . Die Konzentrationen der Metalle steigen im Block erwartungsgemäß mit der Blockhöhe. Auch im Bodenbereich sind deutlich erhöhte Metallkonzentrationen ermittelt worden. Ähnliche „U-Profil“ der Metallverteilung wurden bereits früher von MACDONALD et al. (2005) gefunden und dokumentiert.

Anhand der NAA-Ergebnisse sowie weiterer Überlegungen hinsichtlich der Verteilung von Sauerstoff im Block (siehe Abschnitt 5.1) wurden Proben aus dem mittleren und aus dem oberen Blockbereich für lokale Untersuchungen zum Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Rekombinationsaktivität von Versetzungen (siehe Kapitel 7) herangezogen. Die grauen Kästen in den beiden Diagrammen in Abbildung 4.2 markieren die Blockhöhenbereiche, aus denen ausgewählte Solarzellenproben sowohl der mit Kupfer beziehungsweise Eisen verunreinigten Blöcke als auch aus der Referenz 2 stammen.

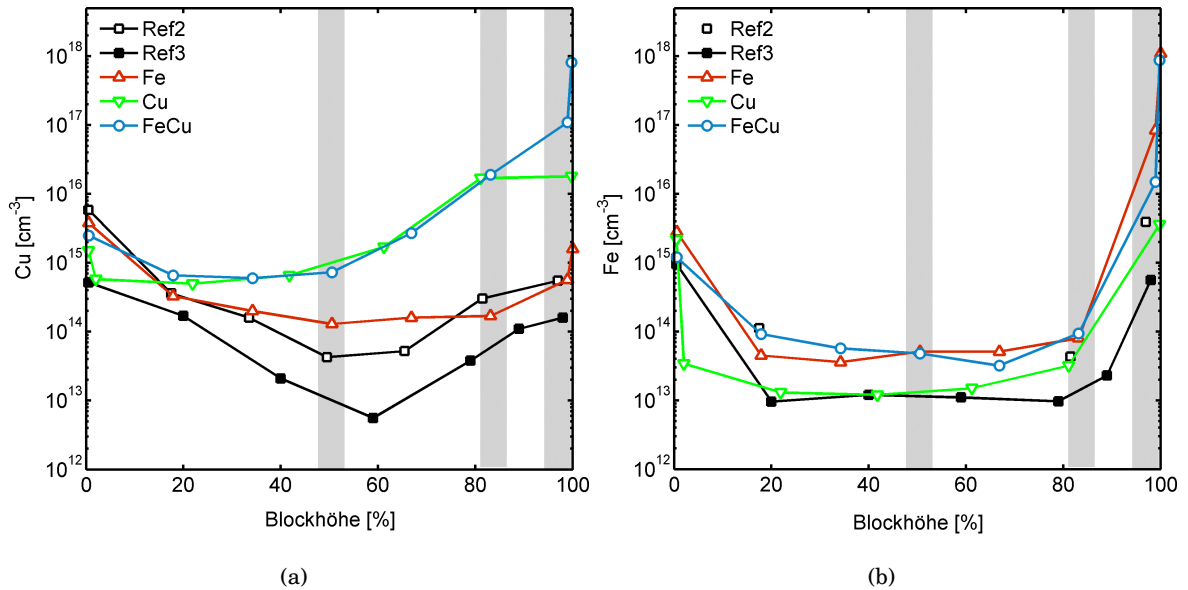


Abbildung 4.2: Gesamtkonzentrationen von (a) Kupfer und (b) Eisen in gezielt kontaminierten Siliciumblöcken und Referenzblöcken, bestimmt mit der Neutroneneaktivierungsanalyse. Die Daten wurden zur Verfügung gestellt (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010).

4.1.3 Solarzellenproben

Tabelle 4.3 fasst die Konzentration von Kupfer und Eisen für die Blockhöhen zusammen, aus denen Solarzellenproben für Untersuchungen zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen ausgewählt wurden. Auffällig ist im Falle des Eisens, dass der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden verunreinigten Blöcken (Fe und FeCu) und der Referenz 2 bei der Blockhöhe um 83 % lediglich doppelt so groß ist, also noch in der selben Größenordnung liegt. Es ist nicht auszuschließen, dass die Ursache hierfür in starken lokalen Schwankungen liegt, die infolge einer sehr inhomogenen Verteilung des Eisens zustande kommen. Der Konzentrationsverlauf zeigt an dieser Stelle einen starken Einbruch (Abbildung 4.2), den man bei Annahme eines klassischen Scheil-Verlaufes nicht erwarten würde. Zellen aus der unteren Blockregion wurden für die Bestimmung der Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen nicht herangezogen, da hier die Sauerstoffkonzentrationen hoch sind (siehe Kapitel 5.1). Sauerstoff kann wie die Metalle ebenfalls elektrisch stark aktiv sein. Zudem ist bekannt, dass Sauerstoff die Ausscheidung von metallischen Präzipitaten beeinflussen kann (GILLES et al., 1990; EFREMOV et al., 1999). Sauerstoff induzierte Effekte sollten jedoch in den Untersuchungen möglichst nicht beobachtet werden.

Von den in Tabelle 4.3 aufgeführten Solarzellen wurden jeweils mehrere Ausschnitte hinsichtlich der Rekombinationsaktivität von Versetzungen untersucht. Die Bereiche wurden visuell im Anschluss an Überblicksmessungen der internen Quanteneffizienz der gesamten Zelle (siehe Abschnitt 5.3) ausgewählt und waren bis zu vier Quadratzentimeter groß. Dabei sollten möglichst verschiedene Ausschnitte einer Zelle in den Probenpool einbezogen werden, also sowohl auffällig „gute“ Bereiche mit hoher Quanteneffizienz, als auch Bereiche mit vergleichs-

weise niedriger Quanteneffizienz („schlechte“ Bereiche). Die „schlechten“ Bereiche unterschieden sich zudem hinsichtlich der lokalen Verteilung Quanteneffizienz untereinander. Einige Regionen wiesen eine sehr hohe Dichte rekombinationsaktiver Korngrenzen und Versetzungen auf, wohingegen in anderen Regionen weniger rekombinationsaktive Defekte zu erkennen waren und stattdessen die interne Quanteneffizienz ganzer Körner geringe Werte aufwies. Diese Regionen stammten zumeist aus den Randbereichen der Blöcke beziehungsweise den Kappenregionen der stark verunreinigten Blöcke. Im Randbereich ist mit dem Einfluss des Tiegelrandes zu rechnen. Das heißt, verglichen zur Blockmitte können Unterschiede im Defektinventar auftreten. Das betrifft sowohl Verunreinigungen wie Metalle, als auch strukturelle Defekte wie Korngrenzen und Versetzungen.

Nach hochauflösenden Messungen der internen Quanteneffizienz in den ausgewählten Bereichen (siehe Abschnitt 3.4) wurden die Proben aus den Zellen herausgesägt, weiter präpariert und lichtmikroskopisch untersucht (siehe Abschnitt 3.5). Über die Korrelation der internen Quanteneffizienz mit der Versetzungsdichte wurden im Anschluss in mehreren Messgebieten Werte für die Rekombinationsaktivität von Versetzungen ermittelt (siehe Abschnitt 7.2).

Tabelle 4.3: Solarzellenauswahl für lokale Untersuchungen zum Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Rekombinationsaktivität von Versetzungen. Mit Metallkonzentrationen, die am unprozessierten Material in vergleichbarer Blockhöhe gemessen wurden (Neutronenaktivierungsanalyse).

Solarzellen- bezeichnung	Block- höhe [%]	Cu [cm ⁻³] (NAA)	Fe [cm ⁻³] (NAA)	Block- höhe [%] (NAA)
Ref2 ₄₈	48,4	4,3·10 ¹³	8,3·10 ¹²	49,5
Ref2 ₈₄	84,3	3,0·10 ¹⁴	4,3·10 ¹³	81,5
Ref2 ₉₆	95,6	5,5·10 ¹⁴	3,9·10 ¹⁵	97,0
Cu ₄₉	49,0	6,6·10 ¹⁴	1,2·10 ¹³	41,8
		1,7·10 ¹⁵	1,5·10 ¹³	61,2
Cu ₈₃	83,4	1,7·10 ¹⁶	3,2·10 ¹³	81,1
Cu ₉₅	95,2	1,8·10 ¹⁶	3,6·10 ¹⁵	99,8
Fe ₅₄	54,1	1,3·10 ¹⁴	5,1·10 ¹³	50,5
Fe ₈₃	83,0	1,7·10 ¹⁴	8,0·10 ¹³	83,2
Fe ₉₁	90,8	5,7·10 ¹⁴	8,4·10 ¹⁶	99,0
FeCu ₈₆	86,3	1,1·10 ¹⁷	9,4·10 ¹³	83,2

4.2 Eindiffusion von Kupfer und Eisen

Der Eintrag und die Verteilung von Verunreinigungen im Silicium hängen über den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der Verunreinigungselemente entscheidend von der Temperatur und von der Abkühlgeschwindigkeit ab (siehe Abschnitt 2.2.2). Damit verbunden ist auch die Kinetik der Ausscheidungsbildung. Insbesondere hinsichtlich schnell diffundierender Übergangsmetalle als Verunreinigungselemente kann dies starke Auswirkungen auf die Rekombinationsaktivitäten im Material haben. Mit dem Ziel, die Wirkung auf die Rekombinationsaktivität von Kupfer und Eisen in Abhängigkeit von verschiedenen Abkühlbedingungen zu untersuchen, wurden Diffusionsexperimente durchgeführt. Die so hergestellten Proben wurden im Anschluss an den Ofenprozess und weiterer Präparationsschritte mit der LBIC-Methode untersucht, um Aussagen über resultierende Unterschiede hinsichtlich der Rekombinationsaktivitäten machen zu können. Um die Verteilung der Metalle zu untersuchen, wurden zudem lokal aufgelöst die Röntgenfluoreszsignale bei Anregung mit Synchrotronstrahlung gemessen (siehe Kapitel 6). In diesem Abschnitt wird über die experimentelle Durchführung der Diffusionsexperimente berichtet.

4.2.1 Probenauswahl für die Diffusionsexperimente

Für die gezielte Verunreinigung mit Kupfer beziehungsweise Eisen wurden direkt übereinander liegende Waferausschnitte dreier benachbarter Wafer aus dem Referenzblock 3 (Ref3, siehe Abschnitt 4.1.1) ausgewählt. Die in Tabelle 4.4 in Abschnitt 4.2.3 aufgeführten Waferproben wurden mit einem Abstand von fünf Zentimetern vom Blockrand aus benachbarten Wafern (Indices 1, 2 beziehungsweise 3) herausgesägt. Es wurden zwei verschiedenen Probenausschnitte („a“ beziehungsweise „b“) von jeweils 30,0-15,0 mm² Fläche präpariert.

Da sich Korngrenzen und Versetzungen in den benachbarten Wafern in ähnlicher Weise fortsetzen, können in parallelen Waferproben meist dieselben Korngrenzen und groben Versetzungsstrukturen wiedergefunden werden (beispielsweise Proben Ref3_{1a} und D_{2a}, siehe Abschnitt 6.2.1). Die Strukturen unterscheiden sich zwischen den Nachbarwafern in Lage und Form häufig wenig, da der vertikale Abstand zwischen den Proben nur 420 µm beträgt. Dieser setzt sich zusammen aus der Waferdicke von 220 µm und einem Sägeverschnitt von zusätzlich 220 µm. Die Ähnlichkeit paralleler Waferproben wurde für elektrische Untersuchungen an Korngrenzen und Versetzungen genutzt, über die in den Kapiteln 6 und 8 berichtet wird.

Die Verteilung von Fremdatomen variiert entsprechend der Segregationskoeffizienten mit der Blockhöhe. Da der Abstand der Wafer im Verhältnis zur gesamten Blockhöhe sehr gering ist, kann man auch hier von annähernd gleichem Verunreinigungsinventar zweier übereinander liegender Waferproben sprechen. Insgesamt wurde davon ausgegangen, dass die Verteilung der Fremdatome und deren Wechselwirkung mit ausgedehnten Defekten in den entsprechenden, direkt übereinander liegenden Probenausschnitten annähernd vergleichbar ist. Deutliche

Unterschiede zum Beispiel bei elektrischen Vergleichsmessungen sind demnach weniger damit zu begründen, dass es sich um zwei verschiedene Proben handelt als damit, dass sich die Defektverteilung beispielsweise durch Eindiffusion von Metallen geändert hat.

4.2.2 Aufbringen von Kupfer und Eisen

Für die Eindiffusion wurden auf die unpolierten, mit Wasser und organischen Lösungsmitteln gereinigten Waferproben Kupfer beziehungsweise Eisen aufgebracht. Im Falle des Eisens wurde die Probe D₃b einseitig mit 40-prozentiger Eisen-(III)-chloridlösung betropft. Um an allen Orten eine quasi-unendliche Quelle herzustellen wurde die Oberfläche bis zur vollständigen Bedeckung betropft. Die Probe wurde anschließend bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen getrocknet.

Die Beschichtung der Proben mit Kupfer erfolgte mit einem SC7620 Mini Sputter Coater der Firma EMITECH. Es ist bekannt, dass eine Metallsilizidschicht, wie sie beispielsweise beim Eindiffundieren von Kupfer an der Probenoberfläche entstehen kann, bei der Abkühlung unter Umständen verstärkt zur Rückdiffusion des Metalls zur Probenoberfläche führt. Die Löslichkeit des Metalls in der Metallsilizidschicht an der Oberfläche ist größer als die Löslichkeit im Silicium. Der sich ausbildende Konzentrationsgradient bewirkt die Rückdiffusion des Metalls zur Oberfläche und hat zur Folge, dass oberflächennah keine Ausscheidungen nach dem Diffusionschritt gefunden werden können (GAY & MARTINUZZI, 1997; SARING et al., 2009). Insbesondere für Kupfer als „schnellen Diffusor“ ist daher eine Reduzierung des abgeschätzten Gesamtgehaltes wahrscheinlich. Dieser Effekt ist bei geringeren Abkühlraten stärker. Auch für Eisen ist dieser Effekt denkbar, wird jedoch aufgrund der geringeren Diffusivität als wesentlich schwächer eingestuft und wird hier nicht erwartet. Soll die Rückdiffusion zur Probenoberfläche eingeschränkt werden, ist eine kurze Abkühlzeit, besonders im Falle von Kupfer, von Vorteil. Ein weiterer Ansatz, die Ausbildung einer Metallsilizidschicht an der Probenoberfläche einzuschränken wurde durch die nur teilweise Belegung der Oberfläche mit Kupfer umgesetzt. Im Falle der Probe D₂b wurde daher nur ein Streifen von 30,0·3,0 mm² am Probenrand mit mindestens 5·10¹⁷ Atomen/cm² Kupfer belegt. Diese abgeschätzte Kupfermenge stellt eine Angabe des Mindestvorrats dar und ergibt sich aus den Abmessungen der Kupferschicht. Die Schichtdicke wurde anhand wiederholter Messungen der Stufenhöhe an verschiedenen Stellen der Kupferschicht mit einem Konfokalmikroskop Lext OLS4000 der Firma OLYMPUS bestimmt¹. Aus dem Probenvolumen und dem Kupfervorrat ergibt sich beim Einsetzen der kleinsten gemessenen Schichtdicke von 60 nm eine maximal erreichbare Kupferkonzentration von $[Cu]_{max} = 7,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für den theoretischen Fall, dass alle Kupferatome in das Kristallgitter aufgenommen würden. Die Proben D₂a und D₃a wurden vollständig mit Kupfer belegt.

¹Untersuchungen mit dem Konfokalmikroskop wurden von Thomas Behm durchgeführt.

4.2.3 Temperaturschritt

Für die resultierende Metallkonzentration in der Probe ist jedoch auch die Löslichkeit entscheidend, die, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 dargelegt wurde, mit steigender Temperatur zunimmt. Der Gesamtgehalt des jeweiligen Metalls, welches durch den Diffusionsprozess in die Probe eingebracht wird, hängt somit entscheidend von der Temperatur, im Falle des Eisens außerdem stark von der Haltezeit ab. Hohe Temperaturen haben eine erhöhte Löslichkeit, sowie eine erhöhte Diffusivität des Metalls zur Folge. Dadurch wird sichergestellt, dass eine große Menge Metall in die Probe eindiffundieren kann. Der Wahl der Diffusionstemperatur 1180 °C wurde an frühere Arbeiten verschiedener Autoren angelehnt (BUONASSISI et al., 2007; FALSTER et al., 1991; FLINK et al., 1999; HEISER et al., 1997; HEUER et al., 2006; ISTRATOV et al., 2000; SUMINO, 1999). Eine zweite, geringer Diffusionstemperatur lag deutlich unterhalb von 1000 °C (780 °C). Bei 780 °C wurde nur Cu eindiffundiert (Proben D_{2a} und D_{3a}). Nach Weber liegen die Löslichkeiten von Eisen beziehungsweise Kupfer bei 1180 °C in der Größenordnung 10¹⁶ cm³ beziehungsweise 10¹⁸ cm³. Die Löslichkeit von Kupfer bei 780 °C liegt nach WEBER (1983) bei 4·10¹⁶ cm⁻³, also in der Größenordnung der Löslichkeit des Eisens bei 1180 °C (vgl. Abbildung 2.3 in Abschnitt 2.2.2).

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 dargelegt wurde, ist die entscheidende Größe im Falle des Kupfers eine möglichst kurze Abkühlrate. Für kurze Abkühlzeiten wurden die Ampullen mit den Proben Ref3_{1b}, D_{2b} und D_{3b} in 10 °C kaltem Wasser abgeschreckt. Nach zwei Minuten waren die Ampullen vollständig abgekühlt. Die Abkühlrate wurde entsprechend auf 585 K/min abgeschätzt. Die Ampulle mit der Probe D_{2a} blieb im Ofen, bis dieser nach mehreren Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war. Die Abkühlrate betrug weniger als 10 K/min. Die Probe D_{3a} kühlte bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 15 min ab. Die Abkühlrate betrug dementsprechend 50 K/min. In Tabelle 4.4 sind die verwendeten Parameter des Diffusionsschrittes aufgeführt. Die Ampullen wurden in den heißen Ofen eingebracht und für 240 min

Tabelle 4.4: Übersicht über die verwendeten Temperaturen und Abkühlgeschwindigkeiten bei Diffusionsexperimenten zur gezielten Kontamination von Proben mit Kupfer beziehungsweise Eisen.

Probe	Blockhöhe [%]	Verunreinigung	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Abkühlrate [K/min]
Ref3 _{1a}	60,4	keine	-	-	-
D _{2a}	60,6	Cu	780	11	< 10
D _{3a}	60,8	Cu	780	11	50
Ref3 _{1b}	60,4	keine	1180	25	585
D _{2b}	60,6	Cu	1180	240	585
D _{3b}	60,8	Fe	1180	240	585

beziehungsweise 11 min gehalten worden. Lange Haltezeiten bei hohen Temperaturen sind insbesondere für die Eindiffusion von Eisen wichtig, da dieses etwas langsamer durch das Silicium diffundiert. Die lange Haltezeit stellt sicher, dass sich die Metalle in der gesamten Probe verteilen.

Mittels numerischer Rechnungen nach einer Variante der Finite Differenzen Methode (FTCS, *Forward Time, Centered space*) wurden Abschätzungen der Diffusionszeiten beider Metalle durch die Probe vorgenommen. Auf die Theorie und das Verfahren wird in zahlreicher Literatur eingegangen (z.B. BENZ, 2008; KARCH, 2003). Die Umsetzung erfolgte mit der Software MATLAB. Ausgegangen wurde dabei von der Diffusionsgleichung für den eindimensionalen Fall und unter der Annahme eines vom Abstand x unabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{\delta c(x, t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c(x, t)}{\delta x^2} . \quad (4.1)$$

Die Approximation der Zeit- und der Ortsableitung an gegebenen Stützstellen führt zum Differenzenschema

$$c_j^{n+1} = c_j^n + r \left(c_{j+1}^n - 2c_j^n + c_{j-1}^n \right) , \quad (4.2)$$

mit

$$r := D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} , \quad (4.3)$$

wobei Δt den Zeitschritt und Δx den Ortsschritt repräsentieren. die Indices j und n in Gleichung 4.2 beziehen sich auf den Ort (j) beziehungsweise auf die Zeit (n). Für die Anfangsbedingung $c(x, 0) = c_s$ für $x = 0$ wurden die Löslichkeiten c_s bei 1180 °C beziehungsweise 780 °C nach WEBER (1983) verwendet. Für alle $x > 0$ wurde $c(x, 0) = c_0$ gesetzt. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, muss in industriellem Silicium mit Metallkonzentrationen im Bereich von 10^{12} cm^{-3} bis 10^{16} cm^{-3} gerechnet werden. Die Grundkonzentrationen c_0 wurden für Kupfer und Eisen auf $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ festgelegt. Weiterhin wurden die von WEBER (1983) beziehungsweise von HALL & RACETTE (1964) angegebenen temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Fe}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp(-0,68 \text{ [eV]/kT})$ und $D_{\text{Cu}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \exp(-0,43 \text{ [eV]/kT})$ eingesetzt. Als Weglänge im Fall des Eisens wurde 220 μm verwendet, was ungefähr der Dicke der Waferprobe (D₃b) entspricht. Die Probe war im Vorfeld vollständig mit Eisen bedeckt worden (siehe Abschnitt 4.2.1). Im Fall der Probe D₂b, die nur zu einem Drittel mit Kupfer bedeckt war, wurde 12 mm als maximaler Abstand angenommen, über den die Kupferatome diffundieren. Für alle Zeiten $t > 0$ wurde weiterhin $c(0, t) = c_s$ gesetzt.

In Abbildung 4.3 sind jeweils die berechneten Diffusionsprofile für verschiedene Diffusionszeiten bei 1180 °C durch die entsprechende Probe dargestellt. Es zeigte sich, dass die Diffusion des Eisens innerhalb von 90 s (a) beziehungsweise die des Kupfers innerhalb von 210 min (b) nahezu vollständig abgelaufen sein sollte. Selbige Rechnung wurde auch für die Proben

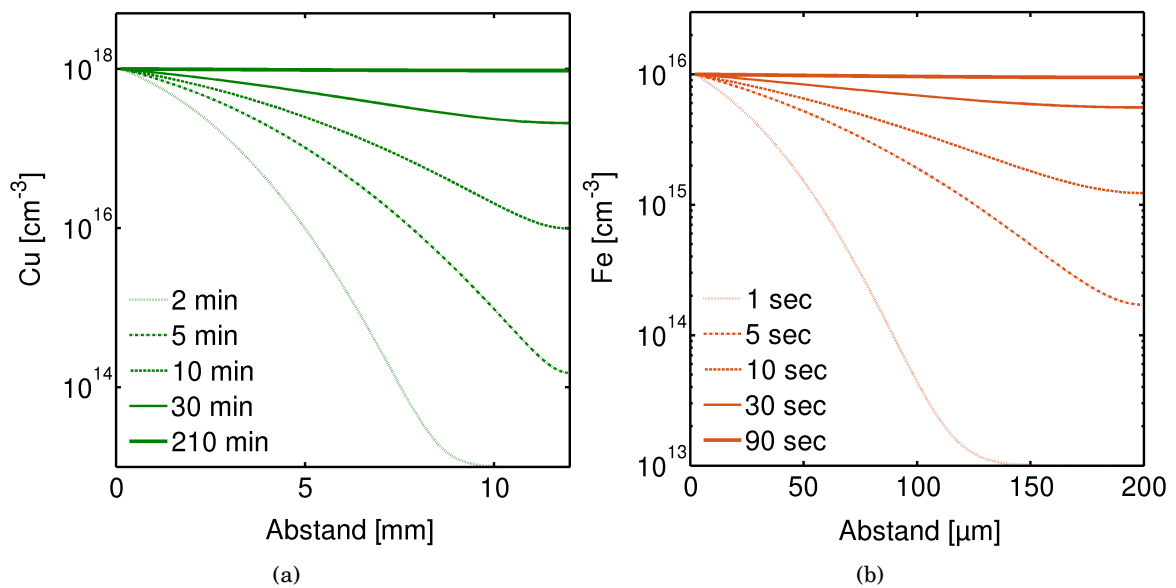


Abbildung 4.3: Diffusionszeiten von (a) Kupfer beziehungsweise (b) Eisen bei 1180 °C. Die maximalen Weglängen sind aufgrund der unterschiedlichen Probengeometrien verschieden (siehe Abschnitt 4.2.1).

D_{2a} und D_{3a} durchgeführt, für die die Diffusionstemperatur bei 780 °C lag, und deren bei der Oberfläche jeweils vollständig mit Kupfer belegt worden war. Das schnell diffundierende Kupfer benötigt nur ungefähr 20 s, um sich vollständig in den 220 μm dicken Waferproben zu verteilen. Für die Rechnung wurde diesmal eine Löslichkeit von $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sowie obenstehender Diffusionskoeffizient eingesetzt. Nach den gezeigten Ergebnissen ist eine Haltezeit von 240 min bei 1180 °C beziehungsweise 11 min bei 780 °C mehr als ausreichend. Die Metalle haben sich dann überall in der Probe verteilt.

Auch leichte Elemente, wie beispielsweise der Sauerstoff, sind bekannt für die Bildung von elektrisch aktiven Defekten im Silicium (LAWERENZ, 2002). Als primäres Ziel der Arbeit galt es jedoch, die Wirkung und die Verteilung von Kupfer und Eisen zu untersuchen, die vorsätzlich in das Material eingebracht worden waren. Effekte anderer Elemente, beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre oder auch anderer Verunreinigungen aus dem Ofen, sind unerwünscht und sollten durch die Versuchsbedingungen weitestgehend kontrolliert werden. Dazu wurden die Proben in Ampullen aus Quarzglas eingebracht, welche anschließend mehrfach im Wechsel mit dem nicht reaktiven Argon gespült und evakuiert wurden. Schließlich wurden die Ampullen mit Argon befüllt, wobei ein leichter Unterdruck von 50 kPa eingestellt wurde. Die Ampullen wurden einzeln in die homogene Zone eines Rohrofens der Marke CARBOLITE CTF/65/550 geschoben, nachdem die Zieltemperatur (1180 °C beziehungsweise 780 °C) erreicht und weitere 20 min vergangen waren. Nach dem Ablauf der Haltezeit (240 min beziehungsweise 11 min) wurde der entsprechende Abkühlvorgang eingeleitet (siehe Tabelle 4.4).

Der Temperaturschritt der mit Metall beladenen Proben hinterlässt Rückstände auf der Probenoberfläche. Selbst bei Eindiffusion von der Probenrückseite wird die Qualität der Probenoberfläche beeinträchtigt. Für nachfolgende Untersuchungen war es jedoch bedeutend, dass die Oberfläche frei von Verunreinigungen war und keine Unebenheiten aufwies. Die mikroskopischen Untersuchungen zum Auffinden von Korngrenzen und Versetzungen in einem späteren Schritt erforderten angeätzte Oberflächen (siehe Abschnitt 3.5.1). Rückstände auf der Probe können dabei zu großen, Flächen bedeckenden Flecken führen, an deren Position die Strukturinformation verloren ginge. Die Probenoberfläche wurde daher direkt im Anschluss an den Temperaturschritt mechanisch poliert, wobei höchstens 40 µm abgetragen wurden.

4.3 Herstellung von Schottky-Dioden

Wie bei pn-Dioden kann auch an Schottky-Dioden der Photoeffekt zur Erzeugung von Strom genutzt werden. Der Vorteil hinsichtlich der Charakterisierung des Siliciums besteht darin, dass das Material bei der Probenherstellung keinem Temperaturschritt unterzogen werden muss. Die Verteilung der Metalle und ihre Wirksamkeit bleiben damit im Originalzustand, das heißt wie kristallisiert, erhalten und sind den Untersuchungen zugänglich. Die Herstellung der Schichten ist hinsichtlich der Probenpräparation und der Schichtdicke optimiert worden und wird im Folgenden näher erläutert.

An unprozessierten Siliciumwafern, die teilweise Diffusionsexperimenten ausgesetzt waren, sollte der Kurzschlussstrom orts aufgelöst gemessen werden (siehe Abschnitt 3.4, sowie Kapitel 6). Für den Vergleich prozessierter und unprozessierter Proben wurde das Verfahren auch an Proben aus prozessierten Solarzellen angewendet, nachdem an diesen die originale Zellstruktur wegpoliert wurde. Zur ortsauflösenden Messung des Kurzschlussstroms an Proben ohne Solarzellenstruktur mit Gridfingern, über die der Strom abfließen kann, kann stattdessen ein flächiger Vorderseitenkontakt aufgebracht werden. Die dafür aufgebrachte Schicht, die in diesem Fall mit Aluminium hergestellt wurde, muss jedoch zwingend transparent für das Laserlicht sein, da sonst keine Überschussladungsträger erzeugt werden können und kein Stromfluss zustande kommt. Die Schicht darf jedoch auch nicht zu dünn sein, da der Stromfluss noch gewährleistet sein muss. Das Ziel der Probenpräparation war es, gut reproduzierbar halbdurchlässige Kontakte für elektrische Messungen herzustellen (siehe Abschnitte 3.4.4, 6.2.1 und 7.1, sowie Kapitel 8). Da wichtige Messgrößen wie Reflexion und Transmission von der Schichtdicke abhängen galt es, einen geeigneten Bereich geeigneter Schichtdicken zu ermitteln.

Für die Herstellung von halbtransparenten Metallkontakten auf dem p-dotierten Silicium eignet sich Aluminium (ALTINDAL et al., 2007; SIAD et al., 2004; TURUT et al., 1995). Aluminium weist günstige Absorptionseigenschaften und eine ausreichende Leitfähigkeit aus. In der Literatur ist vielfach beschrieben worden, dass sich zwischen Silicium und Aluminium stets eine

dünne, isolierende Oxidschicht ausbildet, die durch den Kontakt mit der Luft entsteht und einen Einfluss auf die Barrierehöhe hat (DÖKME et al., 2006; KANBUR et al., 2005; SIAD et al., 2004; RHODERICK & WILLIAMS, 1988). Da es sich bei den durchgeführten Messungen mit der LBIC-Methode jedoch um Vergleichsmessungen handelt und die Proben identisch präpariert und behandelt wurden, kann der Effekt im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden.

Zur Herstellung eines Rückseitenkontaktes wurde auf die angewärmte Probe reines Gallium aufgetragen, das sich bei 37 °C verflüssigt. Wie Voruntersuchungen an industriell gefertigten Solarzellen ergaben, kann so ein Rückseitenkontakt hergestellt werden, der bei LBIC-Messungen vergleichbare Ergebnisse zum gefeuerten Rückseitenkontakt der Solarzelle liefert (siehe Abschnitt 3.4.4).

4.3.1 Oberflächenbehandlung

Elektrische Messungen an Schottky-Strukturen sind sehr stark von der Qualität des Schottky-Kontaktes abhängig. Um Reproduzierbarkeit zu ermöglichen wurde ein Rezept für die Herstellung der Strukturen entwickelt, welches stets zu brauchbaren Proben führt.

Untersuchungen an multi- und monokristallinen Testproben haben zunächst die Erwartungen bestätigt, dass die Probenoberfläche für gute Schottky-Strukturen poliert und geätzt sein muss. Alle Proben wurden zunächst vorderseitig hoch glänzend poliert, wobei die gesamte Solarzellenstruktur entfernt wurde. Vor der anschließenden Bedampfung mit Aluminium wurden die Proben zunächst geätzt.

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden drei verschiedene Ätzlösungen auf ihre prinzipielle Verwendbarkeit getestet (JIPTNER, 2010):

- SECCO-Ätze für 70 s: Nach dem Rezept von SECCO D' ARAGONA (1972) wird die Oxidschicht weggeätzt. Zusätzlich werden Strukturdefekte angeätzt, die dann zum Beispiel als „Ätzgrübchen“ unter dem Mikroskop sichtbar sind. Die Probe lagert anschließend bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck. Es ist somit von der Bildung einer neuen Oxidschicht auszugehen.
- „Weiche Glanzätze“ für sieben Sekunden: Die Oxidschicht wird weggeätzt. Zudem werden einige Lagen Silicium sowie organische Verunreinigungen entfernt. Die Probe wird im Anschluss mindestens 24 h bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck gelagert. Es bildet sich eine neue Oxidschicht aus.
- Flusssäurelösung („HF-Dip“, 1-prozentig) zur Entfernung der Oxidschicht für 60 s. Der zeitliche Abstand zwischen Ätzen und Erreichen eines Vakuums von $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, bei dem die Bildung eines neuen Oxids weitgehend unterdrückt wird soll möglichst kurz sein, ist jedoch nicht zu vermeiden und sollte daher möglichst gleich sein. Bei den durchgeführten Versuchen wurden die Proben direkt nach dem HF-Dip in eine Aufdampfanlage

eingebaut. Die Zeit bis zum Erreichen des Vakuums, betrug 15 min. Es ist auch hier vom Beginn der Neubildung einer Oxidschicht auszugehen.

Es konnte kein Einfluss der Ätzlösungen auf das LBIC-Signal gefunden werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich auf allen Proben eine ähnliche Siliciumoxidschicht ausgebildet hat. Um Sammeleffekte von Elektronen zu vermeiden, die aufgrund der durch die Ätzlösungen erzeugten Vertiefungen entstehen könnten, wurde im Fortgang der Arbeiten von der Verwendung der SECCO-Ätze zum Zwecke der Kontaktierung mit Aluminium abgesehen. Aus praktischen Gründen wurde die zweite Variante, das heißt die „weiche Glanzätze“ für die Oberflächenreinigung vor der Beschichtung eingesetzt. Diese bietet zudem den Vorteil, dass die so präparierte Probe exakt den Anforderungen für Messungen der Diffusionslänge mit der Surface Photovoltage Methode genügt (siehe Kapitel 3.2).

4.3.2 Aufbringen der Aluminiumschicht

Um im Sinne der Messbarkeit genug Ladungsträger zu generieren, müssen die Metallschicht, sowie die dazwischen liegende Oxidschicht der Schottky-Solarzellenstruktur genügend dünn sein. Zudem ist für lokal aufgelöste Untersuchungen eine sehr hohe laterale Homogenität der Schichten gefragt. Der Präparation einer solchen Struktur mit halbdurchlässigen Schichten muss daher besondere Aufmerksamkeit zukommen. Es hat sich gezeigt, dass Schichtdicken im Bereich von 10-18 nm für die vorhandenen Bedingungen bei Messungen mit der LBIC-Methode (siehe Abschnitt 3.4), das heißt vor allem für eine Wellenlänge von 827 nm, am besten eignen. Über die Abhängigkeit der Reflexion von der Schichtdicke wurde in Abschnitt 3.4.4 berichtet.

Thermisches Aufdampfen. Das thermische Aufdampfen des Aluminiums auf die polierte und geätzten Siliciumoberflächen der Proben Ref3₁a, D₂a und D₃a wurden in einer Aufdampf-anlage der Firma BOC-Edwards (Auto500) durchgeführt. Mit dem thermischen Aufdampfen wurden halbdurchlässige Schichten mit Dicken von 8-21 nm, gemessen am Schwingquarz in der Aufdampf-anlage, hergestellt, an denen erfolgreich ein LBIC-Signal gemessen werden konnte. Erkenntnisse zu diesem Verfahren wurden von JIPTNER (2010) zusammengefasst. Untereinander vergleichbare Schichten lassen sich herstellen, wenn die Proben beim Aufdampfvorgang dicht beieinander und in der Mitte des Probentellers angebracht werden. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ Pa wurden Stücke von Aluminiumdrähten aus einem Wolfram-Glühwendel verdampft. Die Abscheiderate wurde mit visueller Kontrolle über die Einstellung des elektrischen Stroms reguliert. Die mittig auf einem Drehteller befestigten Proben wurde während des Aufdampfvorganges mit einer Geschwindigkeit von 40 r/min rotiert. Eine Blende über der Aluminiumquelle wurde erst 15 s nach dem Glühbeginn geöffnet. Verunreinigungen von der Oberfläche des Aluminiums stammten sollten nach dieser Zeit bereits abgedampft sein, so dass nahezu reines Aluminium aufgedampft wird. Ein in der Aufdampf-anlage angebrach-

ter Schwingquarz dient zur Abschätzung der aufgedampften Schichtdicke, zeigte nach dem Bedampfungsvorgang der genannten Proben eine Schichtdicke von 11 nm an. Die Reflexion der Referenzprobe Ref3₁a betrug durchschnittlich 67,8 %, die Reflexion der mit Kupfer verunreinigten Proben beträgt im Durchschnitt 70,4 % (D₂a) beziehungsweise 69,2 %. Nach dem in Abbildung 4.4 gezeigten Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Aluminiums und der Reflexion der Probenoberfläche wird jedoch davon ausgegangen, dass die Schichtdicke des Aluminiums mindestens 20 nm betrug.

Sputtern. Die in dieser Arbeit vorgestellten Schottky-Strukturen wurden in einer Sputter Cluster Anlage der Firma BESTEC beschichtet². Es wurden halbtransparente Aluminiumschichten hergestellt im RF Magnetron Sputter Prozess bei 200 W und Prozesslaufzeiten von 120-300 s hergestellt (siehe auch Abschnitt 3.4.4). Die Sputterrate betrug 0,1 nm/s. Im Probenraum wurde ein Restgasdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ Pa eingestellt, der Arbeitsdruck betrug $5 \cdot 10^{-1}$ Pa. Als Arbeitsgas wurde Argon verwendet. Es wurde ein Aluminiumtarget (99,999 % Reinheit) von drei Zoll Durchmesser verwendet. Der Probenhalter rotierte mit 20 r/min, die Temperatur war konstant bei 21 °C. Für die Schwankungen in der Schichtdicke bei Abscheidung in der Sputteranlage werden zwei bis fünf Prozent auf einem sechs Zoll Wafer angegeben.

4.3.3 Charakterisierung der Schottky-Strukturen

Durch die definierten Bedingungen der Präparation kann davon ausgegangen werden, dass sich die hergestellten Schichten nicht wesentlich zwischen den Proben unterscheiden. Ellipsometrische Messungen konnten dies bestätigen. Mit einer Sputterzeit von 220 s und weiteren, oben genannten Parametern wurden aus den zu untersuchenden Proben Aluminiumschichten abgeschieden. Es wurden Schichtdicke im Bereich 13-18 nm angestrebt. Um den Zusammenhang zwischen der Aluminiumschichtdicke und der Sputterzeit zu untersuchen, wurden weiterhin einige Testproben aus einer monokristallinen Solarzelle sowie einige Proben aus einem monokristallinen, der Zelle benachbarten Wafer untersucht, die bei verschiedenen Sputterzeiten präpariert worden waren (weitere Ergebnisse hierzu siehe Abschnitt 3.4.4). Die hergestellten Schichten wurden anschließend mit der spektralen Ellipsometrie untersucht (siehe Abschnitt 3.3).

Die Dicken dieser Schichten schwankten unsystematisch zwischen 0-2,8 nm beziehungsweise 0-5,8 nm. Von nativen Siliciumoxidschichten zwischen p-Silicium und einer Aluminiumschicht wird auch in der Literatur berichtet (ALTINDAL et al., 2007; CARD & RHODERICK, 1971; TURUT et al., 1995). Für beide Zwischenschichten gelten Dicken um zwei Nanometer als realistisch. Alternativ kann es sich auch um Rauigkeiten handeln. Der Messfehler der bestimmten Schichtdicken liegt bei etwa 0,5 nm und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit

²Die Beschichtung der Proben in der Sputteranlage wurde von Markus Haverkamp und Frau Dr. Barbara Abendroth durchgeführt

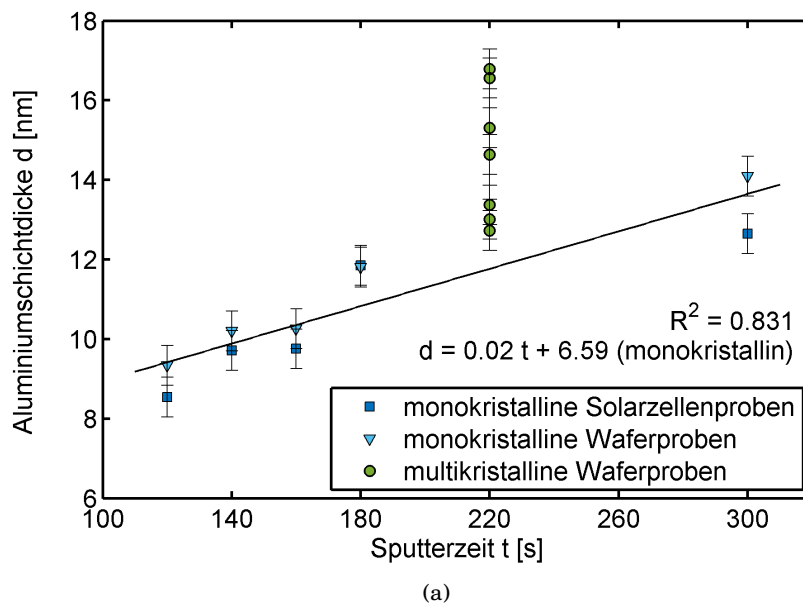


Abbildung 4.4: Schichtdickenabhängigkeit des Aluminiums von der Sputterzeit. Neben multikristallinen Proben, über die in den Kapiteln 6 und 8 berichtet wird, kam eine monokristalline Solarzelle sowie ein ihr benachbarter unprozessierter Wafer zum Einsatz.

nicht eingezeichnet. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Auswertung der vorliegenden Daten sowohl Rauigkeiten, als auch nicht-optimale Anpassung (nicht ideales Modell) zu den stark variierenden Schichtdicken, insbesondere der Zwischenschichten geführt haben. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Anhang A tabelliert. Abbildung 4.4 zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sputterzeit. Es fällt auf, dass die Schichtdicken der multikristallinen Proben eine deutliche Streuung aufweisen (12,7-16,8 nm). Zwei Schichtdicken konnten nicht bestimmt werden, da die Abweichungen des Modells von den experimentellen Daten sehr groß waren. Da die Proben hinsichtlich der Strom-Spannungs-Charakteristik und des gemessenen LBIC-Signals keine Auffälligkeiten zeigten, werden als Ursache hierfür lokale Unregelmäßigkeiten vermutet, die sich nur auf die ellipsometrischen Messungen auswirkten. Weiterhin kommt die nur begrenzt homogene Beschichtung in der Sputteranlage in Betracht, die zu einer gewissen Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position in der Sputteranlage führt. Vergleichbare Proben können hergestellt werden, legt man diese zentrumsnah direkt nebeneinander, unter der Voraussetzung, dass sie nicht zu groß sind, beispielsweise 2,0·2,0 cm².

Mit einem Keithley SCS 4200 wurden die Strom-Spannungs-Charakteristiken der hergestellten Schottky-Dioden aufgenommen. In Abbildung 4.5 sind die Kennlinien jeweils einer Probe aus dem Referenzblock (Ref2), dem Fe-Block und dem Cu-Block um 83 % der Blockhöhe abgebildet. Es wurden Probenstücke mit variierenden Flächeninhalten zwischen 0,02 cm² 0,09 cm² gemessen. Für einen Vergleich wurde der Strom auf die Fläche normiert. Die in Abbildung 4.5 dargestellten Kurven sind typisch und reproduzierbar für die in oben beschriebener Weise hergestellten Proben.

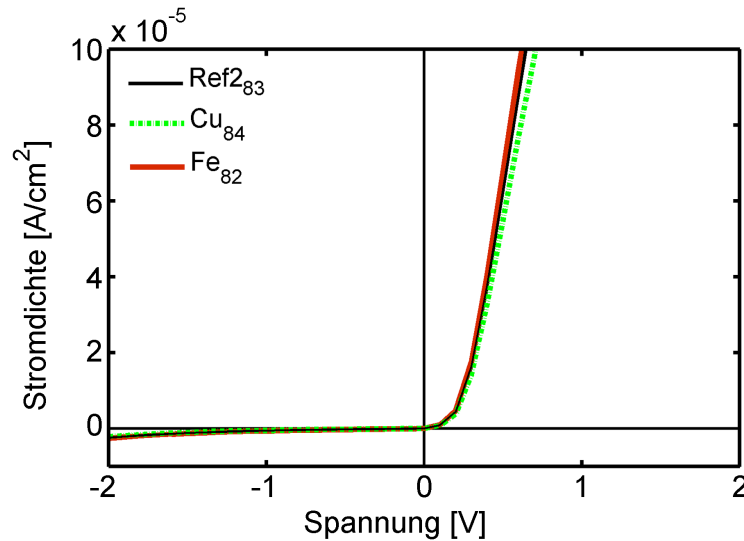


Abbildung 4.5: IU-Kennlinien hergestellter Schottky-Dioden. Dargestellt wurde jeweils die Kennlinie für eine Probe aus dem Referenzblock (Ref2), dem Fe-Block, sowie dem Cu-Block um 83 % der Blockhöhe.

4.4 Anmerkungen zur Probenherstellung

Die Diffusionsversuche wurden an benachbarten, dünnen Waferproben durchgeführt. Da sich Korngrenzen und Versetzungsstrukturen häufig über die Höhe mehrerer Wafer ausdehnen, kann auf diese Weise ein Vergleich der Rekombinationsaktivitäten in kontaminierten versus Referenzproben durchgeführt werden. Die Verwendung dünner Waferproben birgt jedoch die Gefahr, dass die aus verschiedenen aufeinanderfolgenden Schritten bestehende Probenpräparation scheitert. Die Erfolgsquote lag je nach Zielstellung (zum Beispiel mit oder ohne Diffusionsschritt) im Bereich von 10-20 %. Aus den folgenden Gründen ist die Probenpräparation als sehr aufwändig einzustufen:

- Die Proben können beim Poliervorgang, der sich an den erfolgreichen Diffusionsschritt anschließt, brechen.
- Um Korngrenzen und Versetzungsstrukturen mikroskopisch untersuchen zu können, muss die Probenoberfläche angeätzt werden (siehe Abschnitt 3.5). Bei der Handhabung beim Ätzen und beim anschließenden Reinigungsvorgang kann es zum Bruch kommen.
- Die Abscheidung einer halbtransparenten Aluminiumschicht für die Messung mit der LBIC-Methode gelang nicht in jedem Fall. Insbesondere beim thermischen Aufdampfen sind die Abscheideraten von Versuch zu Versuch nur begrenzt stabil, was bei den sehr dünnen Schichten in nur wenigen Sekunden einen unter Umständen entscheidenden Unterschied von beispielsweise fünf Nanometer bedeuten kann. Zudem ist an der Aufdampfanlage keine Möglichkeit vorhanden, den Aufdampfvorgang sekundengenau einzustellen. Der Abbruch wurde manuell überwacht.

- Wegen Überätzung, d.h. zu großen Ätzgrübchen beziehungsweise einer zu dünnen oder zu dicken Aluminiumschicht wurden einige Proben ein zweites Mal poliert, wobei nur mit minimalem Abtrag gearbeitet wurde. Die Proben sollten nicht zu dünn werden (in jedem Fall größer als die Diffusionslänge der Ladungsträger), da sonst die erhöhte Rekombination an der Probenrückseite die elektrischen Messungen beeinflusst. Zu dünne Proben erhöhen außerdem die Bruchgefahr.
- Die verwendeten Ampullen aus Quarzglas sind mitsamt Proben abgeschreckt worden. Dabei kam es jedoch in einem Drittel der Fälle zum Bruch der Ampulle und somit auch zum Bruch der darin befindlichen, dünnen Proben.
- Ist die Präparation einer Probe gescheitert, muss im Normalfall auch die zugehörige Vergleichsprobe verworfen werden.
- Weiterhin kann für die unbehandelten Proben im Vorfeld nicht vorhergesagt werden, ob diese tatsächlich geeignete Defektstrukturen enthält, an denen die Wechselwirkungen mit Fremdatomen entsprechend untersucht werden können.

Ergebnisse zu den Proben Ref3_{1a}, D_{2a} und D_{3a} sind in Abschnitt 6.2 dokumentiert. Über die Proben Ref3_{1b}, D_{2b} und D_{3b} wird im Abschnitt 6.2.3 berichtet.

5 Ergebnisse blockhöhenabhängiger Untersuchungen

Um die Wirkung von Kupfer und Eisen auf die lokalen Rekombinationseigenschaften des Materials, speziell auf die Rekombinationsaktivitäten von Korngrenzen und Versetzungen sinnvoll diskutieren zu können, werden zunächst ausgewählte blockhöhenabhängige Eigenschaften des unprozessierten Siliciums beziehungsweise der Solarzellen präsentiert, die durch die Verunreinigung mit den Metallen beeinflusst werden. Mit besonderem Schwerpunkt werden hierbei Eigenschaften mit hoher Relevanz für den Wirkungsgrad betrachtet. Es wurden die Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs und die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger an vertikalen Scheiben der Referenzblöcke Ref1 und Ref2, sowie des stark mit Eisen verunreinigten Blocks (Fe), des stark mit Kupfer verunreinigten Blocks (Cu) und des mit beiden Metallen kontaminierten Blocks (FeCu) bestimmt. Zusätzlich wurden die Konzentrationen des substitutionellen Kohlenstoffs bestimmt. Darüber hinaus wurde jeweils die mittlere interne Quanteneffizienz aus den genannten Blöcken prozessierter Solarzellen ermittelt. Die hier vorgestellten Ergebnisse der Messungen waren unter anderem relevant für die Auswahl der Proben für lokale Untersuchungen der Rekombinationseigenschaften an Versetzungen und Korngrenzen (siehe Kapitel 4), deren Ergebnisse in Kapitel 7 dargestellt sind.

5.1 Verteilung von Sauerstoff und Kohlenstoff

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde ist bekannt, dass sich Sauerstoff im Silicium negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt. Insbesondere Sauerstoffausscheidungen sind für ihre Wechselwirkungen mit metallischen Fremdatomen bekannt. Um die Wirkung der Metalle untersuchen zu können, ist es daher von großer Bedeutung, den Einfluss des Sauerstoffs weitgehend zu eliminieren.

Die Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs, der ein Indiz für den Gesamtgehalt an Sauerstoff darstellt, wurden für die Referenzblöcke, den Fe-Block, den Cu-Block, sowie für den FeCu-Block entlang der Wachstumsrichtung mit der FTIR-Methode (siehe Abschnitt 3.1) bestimmt. Die berechneten Konzentrationen liegen auch im unteren Blockbereich unterhalb von $12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und sind demnach als normal einzuschätzen (siehe Abbildung 5.1). In der Literatur wurden für unprozessiertes, multikristallines Silicium Werte bis $14,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

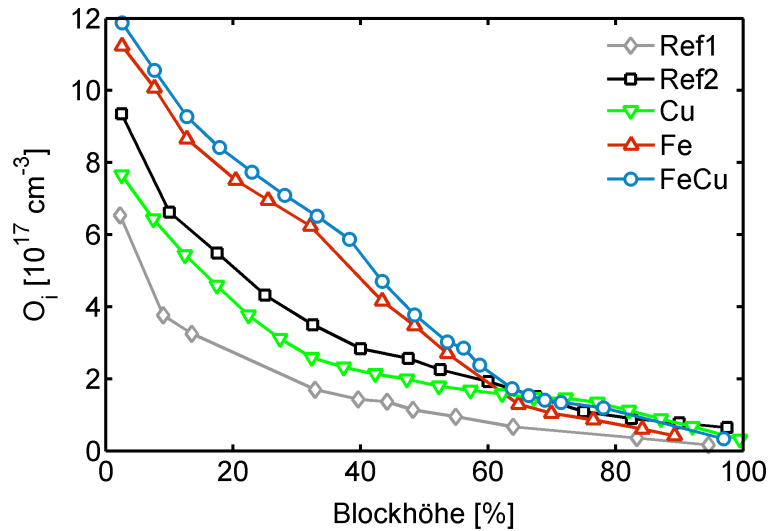


Abbildung 5.1: Die blockhöhenabhängigen Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs beider Referenzblöcke sowie der stark mit Metallen verunreinigten Siliciumblöcke wurden mit der FTIR-Methode bestimmt.

berichtet (LU et al., 2003). Erwartungsgemäß nimmt für alle untersuchten Blöcke der Sauerstoffgehalt mit wachsender Blockhöhe ab. Im oberen Blockbereich liegen die Sauerstoffkonzentrationen unter $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Der Vergleich der Kurvenverläufe verdeutlicht, dass sich die Blöcke hinsichtlich der Sauerstoffkonzentrationen insbesondere in der unteren Hälfte der Blöcke unterscheiden. In der oberen Hälfte der Blöcke sind die Sauerstoffkonzentration annähernd vergleichbar. Prinzipiell ist es denkbar, dass auch geringe Mengen an Sauerstoff im Silicium Effekte hervorrufen, indem sie beispielsweise mit anderen Defekten wechselwirken. Da es sich bei weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit um vergleichende Betrachtungen handelt, kann der Einfluss des Sauerstoffs im Falle vergleichbarer Konzentrationen jedoch als vernachlässigbar angesehen werden. Die grundlegende Annahme dabei ist, dass sich auch die Wechselwirkungen des Sauerstoffs mit anderen Defekten in den verschiedenen Blöcken qualitativ und quantitativ nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Mit dem eben Gesagten wird deutlich, dass vergleichende Ergebnisse zur Rekombinationsaktivität zwischen den Blöcken insbesondere für die oberen Blockhälften interessant sind, da hier die Sauerstoffkonzentrationen annähernd vergleichbar sind.

Für den Vergleich der Konzentrationsverläufe des interstitiellen Sauerstoffs mit denen der Temperaturhistorien bei der Kristallisation sind in Abbildung 5.2 die Temperaturprofile der Blöcke gezeigt¹. Der Vergleich der beiden Referenzen 1 und 2 lässt auf einen positiven Zusammenhang zwischen Haltezeit und Sauerstoffkonzentration schließen, wenn von ansonsten konstanten Kristallisationsbedingungen ausgegangen wird. Bei einer um etwa 20 % längeren Haltezeit der Temperatur über 1250 °C steigt die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs im Bodenbereich auf das 1,5-fache an. Die relativen Konzentrationen verlaufen dann über die Blockhöhe annähernd gleich. Der Gesamtgehalt an interstitiellem Sauerstoff ist für längeres

¹Die Temperaturhistorien der Blöcke wurden von der Solarworld AG zur Verfügung gestellt.

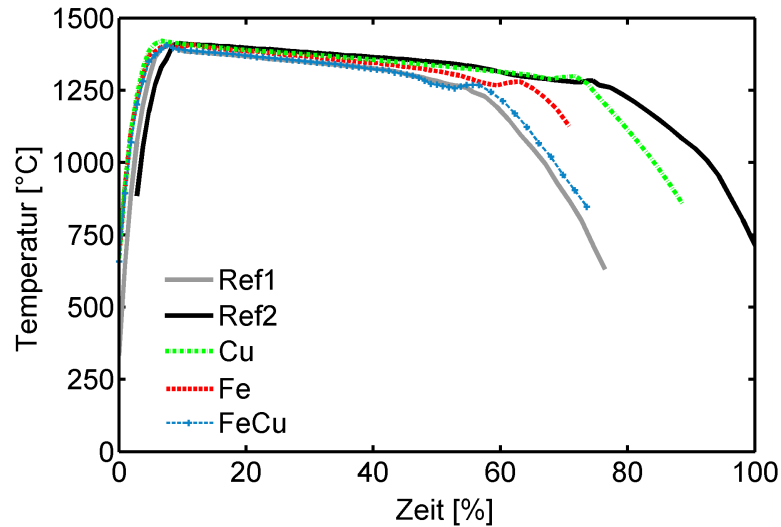


Abbildung 5.2: Temperaturprofile der Blockkristallisation.

Halten bei sehr hohen Temperaturen also höher. Um den Sauerstoff als Hauptverursacher betrachteter elektrischer Effekte auszuschließen, wurden für weitere Untersuchungen (siehe Kapitel 7 und Kapitel 8) Proben der Referenz 2 genutzt. Hier sind zwar die Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich zur Referenz 1 auch im Kappenbereich leicht erhöht, jedoch können so eventuell messbare Verschlechterungen des Materials bei den mit Metallen verunreinigten Blöcken nicht mehr mit erhöhten Sauerstoffkonzentrationen erklärt werden, die sich mit den Kristallisationsbedingungen begründen ließen.

Die Haltezeit bei hohen Temperaturen bei der Kristallisation des Cu-Blocks entsprach in etwa der Haltezeit bei der Herstellung der Referenz 2. Höhere Sauerstoffkonzentrationen beim Cu-Block konnten nicht gemessen werden. Die Sauerstoffkonzentrationen liegen stattdessen leicht unter denen der Referenz 2, im Blockboden bei etwa 85 %. Es ist denkbar, dass die leicht geringeren Konzentrationen beim Cu-Block mit dem etwas schnelleren Abklingen der Temperatur in Verbindung zu bringen sind und somit eher weniger der Kupfergehalt, als die Temperaturführung einen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentrationen haben. Für den Fe-Block wird ein weitaus deutlicherer Trend erkennbar. Die Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs liegen in der unteren Blockhälfte trotz etwa 12 % kürzerer Haltezeit der Temperatur bei über 1250 °C bei etwa 1,3 mal höheren Werten als bei der Referenz 2. Das heißt, bei angenommener gleicher Temperaturhistorie und der Annahme, mit längerer Haltezeit würde der Einbau von Sauerstoff in den Kristall fortgesetzt (siehe Vergleich Referenz 1 und Referenz 2), würden die Sauerstoffkonzentrationen tendenziell noch einmal steigen. Das Verhalten, bei starker Kontamination mit Eisen höhere Sauerstoffkonzentrationen aufzuweisen, konnte anhand eines weiteren Blocks (FeCu-Block) bestätigt werden. Neben der beabsichtigten Verunreinigung mit Eisen von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ war dem Silicium bei der Blockkristallisation in selber Menge Kupfer zugegeben worden. Die Konzentrationen des interstitiellen Sauerstoffs lagen bei diesem Block ähnlich hoch wie die hier diskutierten für den Fe-Block (Abbildung 5.1). Die Ergebnisse sind von REIS et al. (2009) veröffentlicht worden.

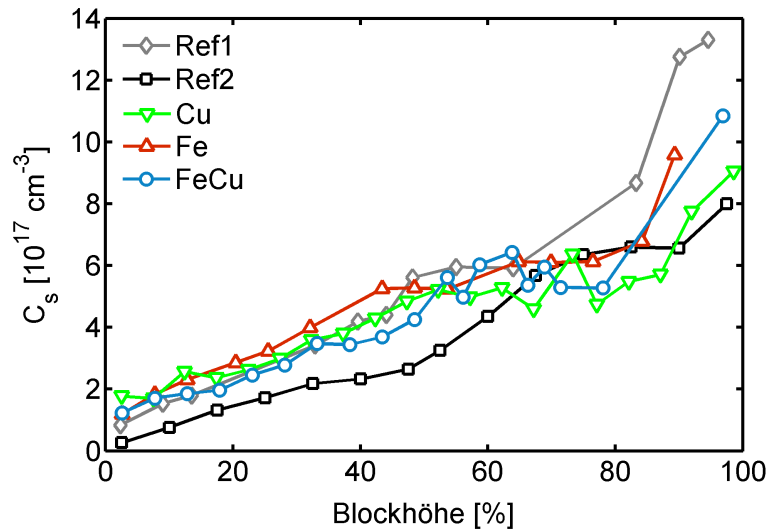


Abbildung 5.3: Die blockhöhenabhängigen Konzentrationen des substitutionellen Kohlenstoffs wurden mit der Absorptionsbande bei 1206 cm^{-1} bestimmt (siehe Abschnitt 3.1).

Das Verhalten des Sauerstoffs im Silicium kann durch die Anwesenheit von Kohlenstoff beeinflusst werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, dass substitutioneller Kohlenstoff in Zusammenhang mit der Verteilung von interstitiellem Eisen gebracht werden kann und damit Einfluss auf die Diffusionslänge hat (ZIERER et al., 2011). Mit der FTIR-Methode wurden daher ebenfalls die Konzentrationen des substitutionellen Kohlenstoffs bestimmt, wobei das Absorptionssignal bei 1206 cm^{-1} ausgewertet wurde (siehe Abschnitt 3.1). Die Kohlenstoffkonzentrationen der Blöcke mit beabsichtigter metallischen Verunreinigung und der Referenz 2 liegen in derselben Größenordnung ($8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bis $11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Abbildung 5.3). Es wurde daher angenommen, dass der Kohlenstoff keinen bedeutsamen Einflussfaktor für eventuelle Unterschiede zwischen den untersuchten Blöcken darstellt.

Für lokale Untersuchungen zum Rekombinationsverhalten im Material (siehe Kapitel 7 und Kapitel 8) wurden jeweils Proben aus dem oberen Blockviertel herangezogen. Zum einen liegen hier hohe metallische Konzentrationen vor, die für den Vergleich der Materialien bedeutend sind (siehe Abschnitt 4.1.2), wie oben begründet können zum anderen eventuelle Einflüsse des interstitiellen Sauerstoffs und des substitutionellen Kohlenstoffs vernachlässigt werden.

5.2 Ladungsträgerdiffusionslänge

Um den Einfluss von Kupfer und Eisen auf die elektrischen Eigenschaften des unprozessierten Siliciums über die gesamte Blockhöhe zu ermitteln, wurden zunächst die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger entlang der Wachstumsrichtung des Kristalls bestimmt. Die Messungen wurden mit der SPV-Methode an einem zwei Millimeter dicken Mittelbrett durchgeführt²

²Die SPV-Messungen wurden von Thomas Kaden durchgeführt.

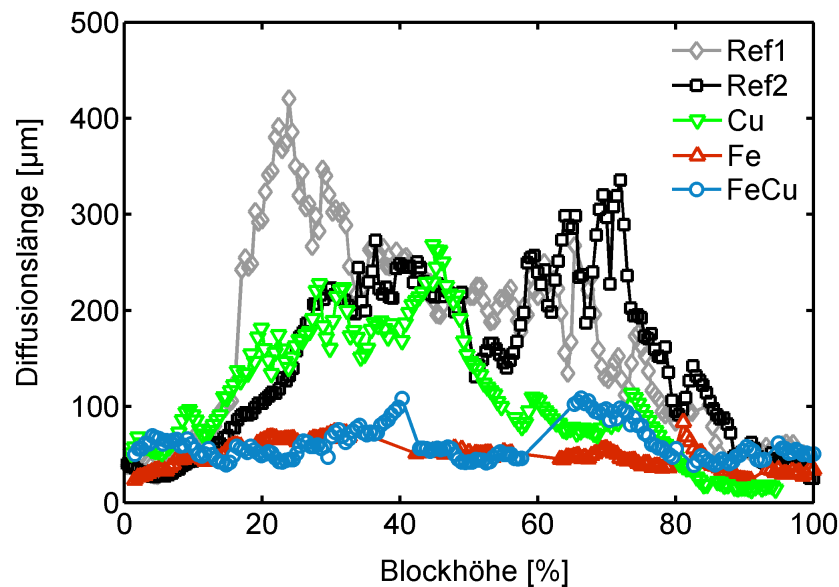


Abbildung 5.4: Blockhöhenabhängige Diffusionslängen von teilweise mit Metallen verunreinigten Siliciumblöcken. Die Diffusionslängen wurden mit der SPV-Methode bestimmt. Mit Eisen beziehungsweise Kupfer verunreinigtes Material zeigt eine deutliche Verringerung der Diffusionslängen über die gesamte Blockhöhe.

(zur Methode siehe Abschnitt 3.2). Die ermittelten Diffusionslängen sind in Abbildung 5.4 in Abhängigkeit von der Blockhöhe dargestellt.

Erwartungsgemäß wiesen alle Blöcke im Boden- und Kappenbereich sehr geringe Diffusionslängen auf. Die Diffusionslängen der stark mit Metallen verunreinigten Materialien zeigten zudem auch deutlich verringerte Diffusionslängen in mittleren Blockbereichen. Bei den Referenzblöcken wurden Spitzenwerte für die Diffusionslänge von $L = 420 \mu\text{m}$ bei 25 % der Blockhöhe für Ref1 beziehungsweise $L = 336 \mu\text{m}$ bei 75 % der Blockhöhe für Ref2 ermittelt. Als Maximalwert am stark Kupfer kontaminierten Block wurde in etwa auf Höhe der Blockmitte $L = 267 \mu\text{m}$ bestimmt. Im Kappenbereich fallen für diesen Block die Werte sehr tief, bis auf $L = 24 \mu\text{m}$. Die Maximalwerte der mit Eisen verunreinigten Blöcke betrugen beim Fe-Block $L = 84 \mu\text{m}$ beziehungsweise $L = 108 \mu\text{m}$ beim FeCu-Block in Blockhöhen von 81 % beziehungsweise 66 %.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass Eisen in der unteren Blockhälfte einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Diffusionslänge hat, als Kupfer. Die Diffusionslängen des Cu-Blocks verringern sich stärker im Kappenbereich des Blocks. Eine weitere Verschlechterung des Materials bei gleichzeitiger Zugabe von Kupfer und Eisen zur Schmelze (FeCu-Block) konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen ist im Blockhöhenbereich 60-80 % eher eine leichte Tendenz für einen weniger starken Einfluss der Metalle auf die Diffusionslänge im Vergleich zum Fe-Block zu erkennen. Beim Fe-Block war der Schmelze lediglich Eisen zugegeben worden (siehe Abschnitt 4.1.1).

5.3 Interne Quanteneffizienz von Solarzellen

Aus den in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Siliciumblöcken, die während der Kristallisation teilweise mit Kupfer, mit Eisen beziehungsweise mit beiden Metallen verunreinigt worden waren, standen mehrere Solarzellen aus unterschiedlichen Blockhöhen zur Verfügung. Im vorangegangenen Abschnitt 5.4 wurde die schädliche Wirkung auf die Diffusionslänge der Ladungsträger auf das unprozessierte Silicium gezeigt. Auch die interne Quanteneffizienz kann als Messgröße für die Güte des Materials genutzt werden (siehe Abschnitt 3.4). Durch vergleichende LBIC-Messungen an den Solarzellen wurde untersucht, ob und in welchem Maße die starke Verunreinigung der Blöcke mit Metallen einen Einfluss auf die Effizienz der prozessierten Solarzellen hat. Die internen Quanteneffizienzen der Zellen wurden hierfür bei einer Ortsauflösung von 250 μm jeweils über die gesamte Zelle gemessen, sodass auch Informationen über die lokale Verteilung vorhandener schlechter Regionen diskutiert werden können.

5.3.1 Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Solarzellen

Abbildung 5.5 zeigt die Mediane der internen Quanteneffizienz aller gemessenen Zellen. Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf der Messung jeweils der ganzen Zelle mit einer Fläche von $15,6 \cdot 15,6 \text{ cm}^2$. Die Auswertungen wurden zusätzlich unter Ausschluss der teilweise sehr schlechten Randstreifen von jeweils zwei Zentimetern Breite durchgeführt. Die Medianwerte enthalten auch die Information am Ort der Busbars und Gridfinger. Wegen der identischen Prozessierung der Zellen kann deren Einfluss bei der Interpretation jedoch vernachlässigt werden. Interne Quanteneffizienzen unter 10 % wurden nicht mit ausgewertet, da diese in den Zellen nicht vorkommen, sondern allenfalls Messwerte von Probenhalter und Rauschen über die Zellränder hinaus darstellen.

Ein deutlicher Unterschied der internen Quanteneffizienz von bis zu fünf Prozent zwischen den beiden Referenzen zeigt zunächst an, dass andere Einflüsse neben den Metallen ebenfalls starken Einfluss auf die Effizienz von Solarzellen haben können. Die beiden Referenzblöcke unterscheiden sich stark in ihrer Temperaturhistorie bei der Kristallisation der Blöcke. Möglicherweise zieht eine lange Verweildauer bei sehr hohen Temperaturen um den Erstarrungspunkt des Siliciums starke Effekte nach sich, die das Material bis hin zur fertigen Solarzelle beeinflussen. Durchaus in Frage kommen hierfür zum Beispiel die Sauerstoffkonzentrationen, die im Bodenbereich maximal sind und sich für die Blöcke unterscheiden (siehe Abschnitt 5.1). Die Zelle aus dem Bodenbereich des Cu-Blocks zeigt eine vergleichsweise hohe Leistung bei geringerer Sauerstoffkonzentration als bei der Referenz 2 und bei einer deutlich niedrigeren Eisen- und Kupferkonzentration (siehe Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.2). Es wird angenommen, dass beide, sowohl der Sauerstoff als auch die metallischen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials von entscheidender Wichtigkeit für die Effizienz der Solarzellen sind. Denkbar ist auch ein Zusammenhang mit der Dichte von Korngrenzen und Versetzungen. Festgehalten

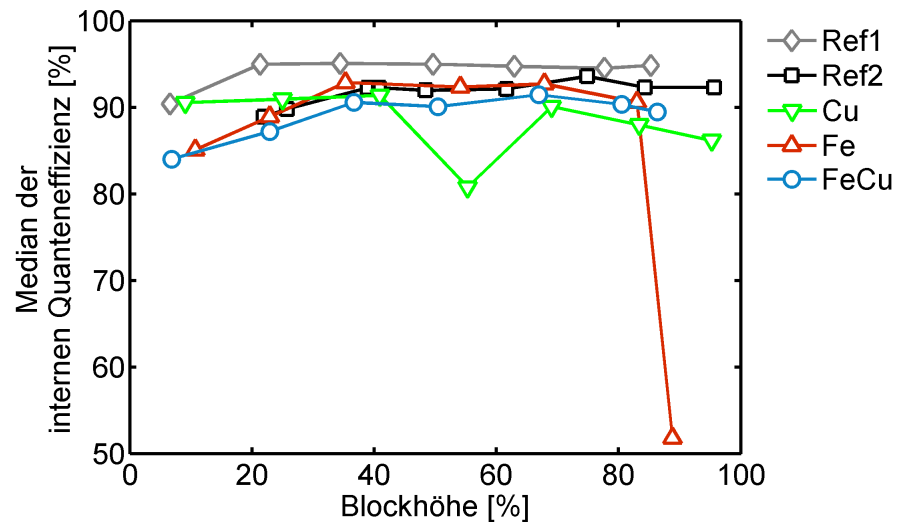


Abbildung 5.5: Mediane der internen Quanteneffizienzen von Zellen aus zwei Referenzblöcken und mit Metallen verunreinigten Blöcken.

werden kann letztendlich, dass in der oberen Blockhälfte der negative Einfluss der Metalle auf die Qualität des Materials auch nach der Prozessierung des Siliciums zu Solarzellen nachweisbar ist.

Die Zellen aus dem oberen Blockbereich des Cu-Blocks sind tendenziell schlechter. Einige weitere Zellen zeigten ebenfalls eine äußerst schwache Leistung. Neben der sehr schlechten Zelle im Kappenbereich des Eisenblocks mit einem Medianwert von $\tilde{M} = 53 \%$ fiel auch eine Zelle aus dem Mittenbereich des Cu-Blocks, bei etwa 55 % der Blockhöhe besonders auf (siehe Abbildung 5.5). Im Gegensatz zur Zelle aus dem Kappenblock wurden hier über die gesamte Zelle hinweg deutlich niedrigere interne Quanteneffizienzen gemessen, was sich in einem Median von nur 81 % ausdrückt. Das Topogramm der internen Quanteneffizienz der Zelle ist in Abbildung 5.6 (a) dargestellt. Die Farbskalierung weicht von den nachfolgenden Darstellungen anderer Zellen ab und wurde auf den Bereich 65-90 % eingestellt. Eine größere Region im Randbereich der gezeigten Zelle enthält einige Flecken mit sehr geringer Quanteneffizienzen (Markierung links im Bild). Mikroskopische Untersuchungen an Nachbarwafern zeigten, dass sich die Strukturen über mehrere Millimeter der Blockhöhe erstrecken. Somit kommen prozessinduzierte Ursachen bei der Solarzellenherstellung nicht in Betracht. Der in der Abbildung markierte Bereich wurde herausgesägt. Die Solarzellenstrukturen wurden entfernt und die Oberfläche wurde entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.5.1 präpariert. Anschließend wurde die Probe unter dem Lichtmikroskop sowie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Es konnten keine Ausscheidungen nachgewiesen werden. Es wurden jedoch eine Vielzahl von Versetzungen gefunden, sowie Löcher, die die Siliciumoberfläche, vermutlich durch die Einwirkung der Ätzlösung, stark strukturieren.

Abbildung 5.6 (b) zeigt das Sekundärelektronenbild des sehr auffälligen Bereiches in der Markierung in Bild (a). Es finden sich neben tiefen Löchern, die unter Umständen Verset-

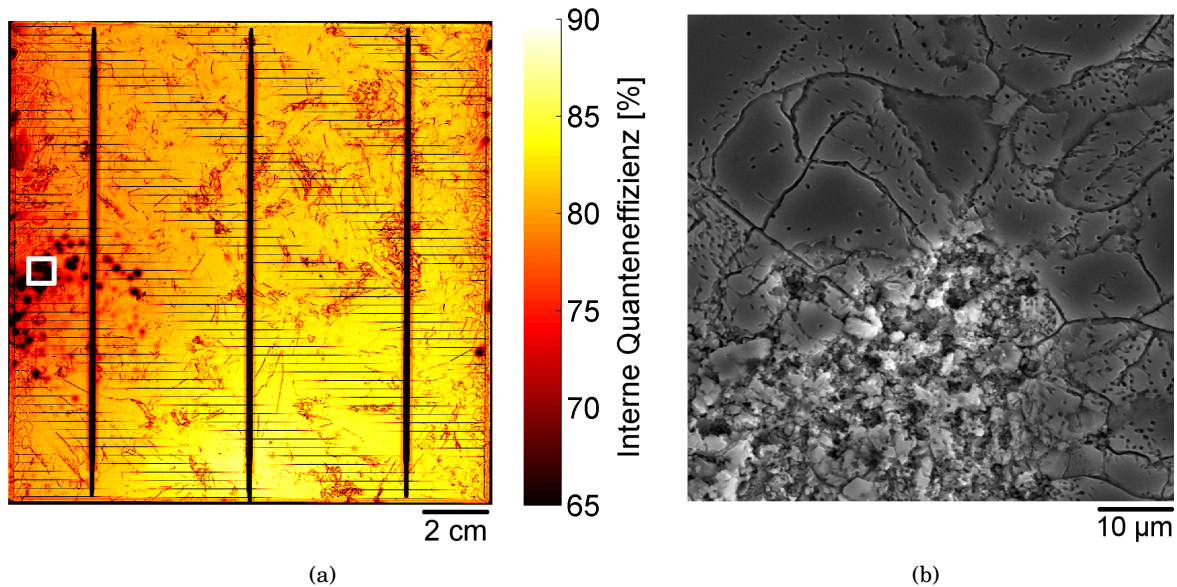


Abbildung 5.6: Zelle Cu_{55} aus der Blockmitte des Cu-Blocks mit deutlich niedrigerer internen Quanteneffizienz ($\bar{M} = 80,7\%$). a) Topogramm der internen Quanteneffizienz der Zelle Cu_{55} , gemessen mit Schrittweite $250\ \mu\text{m}$. Es finden sich starke Shunts (links im Bild), jedoch auch die Maximalwerte sind mit etwa 85% vergleichsweise niedrig. (b) Sekundärelektronenbild im markierten Ausschnitt im Bild (a).

zungskrater darstellen, auch Korngrenzen. An dem erkennbar abgegrenzten Korn in der Abbildung wird deutlich, dass Korngrenzen offensichtlich eine Barriere zwischen verschiedenen Regionen darstellen, die in unterschiedlich starkem Ausmaß von der Ätzlösung angegriffen wurden. Dieses Verhalten wird mit Verunreinigungen in Verbindung gebracht. Diese wären den Untersuchungsergebnissen zufolge für den Nachweis mit EDX und der Lichtmikroskopie zu klein. Sie fördern jedoch die Bildung von Versetzungen und erleichtern den Ätzangriff.

Die in Abbildung 5.5 präsentierten Ergebnisse zur Quanteneffizienz der Solarzellen spiegeln nicht in vollem Umfang die Solarzellendaten bei ganzflächiger Beleuchtung mit einem Sonnensimulator bei AM 1,5 wieder, die vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg erhoben wurden. Abbildung 5.7 zeigt die dort gemessenen Kurzschlussströme (a) und die Parallelwiderstände (b) der Zellen der Referenz 2, sowie der Zellen der mit Kupfer und Eisen verunreinigten Blöcke. Die Kurzschlussströme und Parallelwiderstände sind in Prozent angegeben, wobei jeweils der höchste gemessene Wert 100% entspricht. Der Verlauf der Kurzschlussströme über die Blockhöhe entspricht weitgehend den Kurvenverläufen der Wirkungsgrade, die von Riepe et al. publiziert worden sind (RIEPE et al., 2010). Die oben diskutierte, stark auffällige Zelle aus dem Cu-Block aus Abbildung 5.6 zeigte hier allerdings eine gute Leistung, sie lag sogar oberhalb der Vergleichszelle aus dem Referenzblock. Weiterhin sind die Werte aller Zellen des Cu-Blocks im oberen Blockbereich besser als die der beiden mit Eisen verunreinigten Blöcke. Das lässt den Schluss zu, dass Kupfer in den Zellen weniger schädlich ist als Eisen. Die Mediane der internen Quanteneffizienzen (Vergleich Abbildung 5.5) zeigt jedoch eine geringere Effizienz für die Zellen des Cu-Blocks im oberen

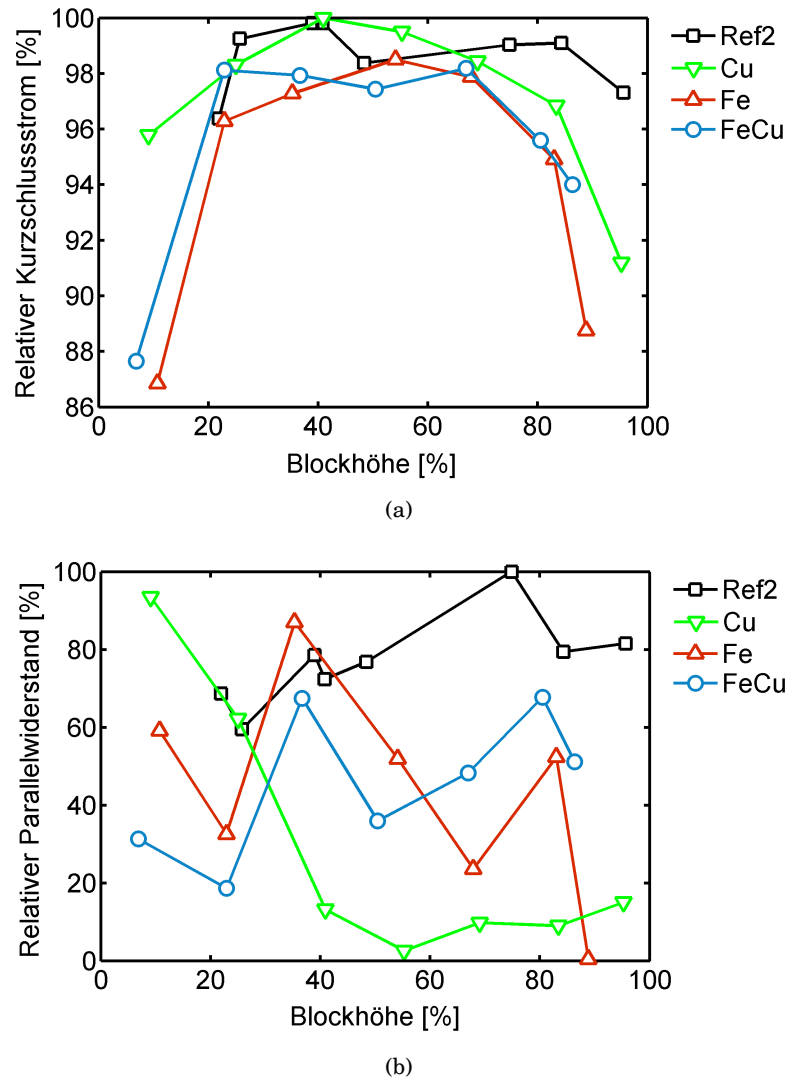


Abbildung 5.7: Vergleich der Kurzschlussströme (a) und Parallelwiderstände (b) der Solarzellen bei ganzflächiger Beleuchtung mit dem Sonnensimulator, bezogen auf den höchsten Kurzschlussstrom beziehungsweise den höchsten Parallelwiderstand der bei den gezeigten Zellen gemessen wurde. Die Ergebnisse wurden vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg zur Verfügung gestellt.

Blockabschnitt im Vergleich zu den Zellen der Fe-Blöcke. Ein Hinweis auf die mögliche Ursache der unterschiedlichen Ergebnisse konnte bei der Auswertung der Parallelwiderstände der Zellen gefunden werden. Sowohl die beiden sehr auffälligen schlechten Zellen aus der Blockmitte des Cu-Blocks sowie aus der Blockkappe des Fe-Blocks, als auch weitere Zellen aus dem oberen Bereich des Cu-Blocks weisen deutlich niedrigere Parallelwiderstände auf. Eine Erklärung hebt nun darauf ab, dass die in dieser Arbeit angewendete Messmethode zur Messung der lokalen internen Quanteneffizienz (LBIC, siehe Abschnitt 3.4) wesentlich sensibler auf Shuntverhalten reagiert. Lokale Shunts werden dabei durch Verunreinigungen und vermehrt auftretende Gitterfehler verursacht und führen, wenn diese in ausreichender Zahl vorliegen, zur Erniedrigung des Parallelwiderstandes der Zelle (BREITENSTEIN, 2008).

5.3.2 Verteilung der internen Quanteneffizienz

Die Verteilung der internen Quanteneffizienz der untersuchten Solarzellen variiert sowohl bei den Referenzblöcken, als auch bei den mit Eisen verunreinigten Blöcken stark mit der Blockhöhe. Während in bodennahen Regionen die Quanteneffizienz insgesamt zwar geringer, jedoch gleichmäßiger verteilt ist, finden sich in höher liegenden Zellen verstärkt schlechtere Randbereiche. Die bis etwa zwei Zentimeter breiten Randstreifen liegen direkt am Blockrand. Zudem entstehen vermehrt Cluster mit geringerer mittlerer Quanteneffizienz. Wie später gezeigt werden wird, handelt es sich hierbei um Cluster von Korngrenzen und Versetzungen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.8 die internen Quanteneffizienzen zweier Zellen (a) und (b) aus Boden- und Kappenbereich des Referenzblocks mit den entsprechenden Histo-

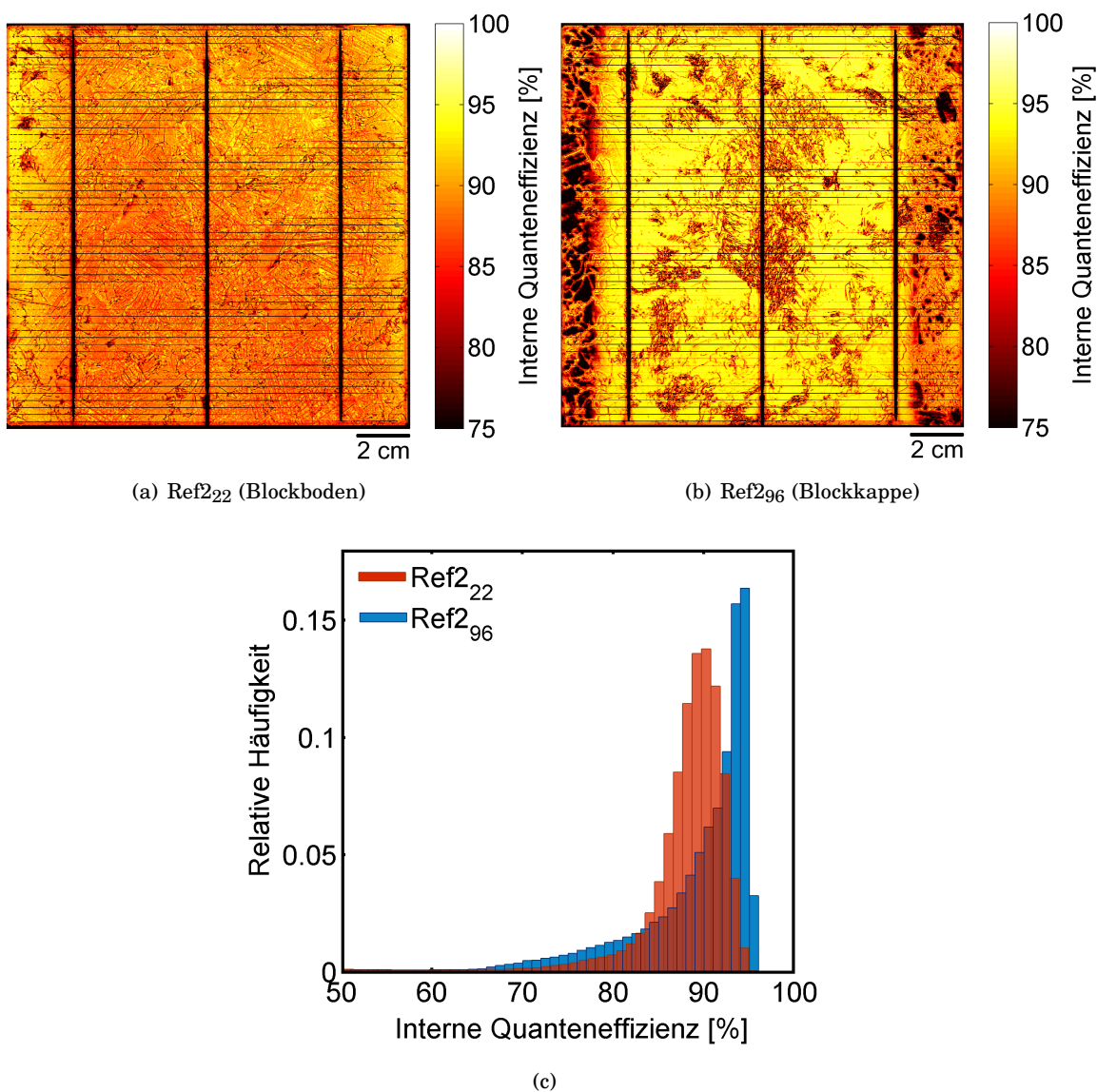


Abbildung 5.8: Vergleich der lateralen Verteilung der internen Quanteneffizienz zweier Zellen eines Referenzblocks ohne vorsätzliche Verunreinigung mit Kupfer oder Eisen: aus dem Blockboden (a) beziehungsweise der Blockkappe (b) mit Histogrammen (c).

grammen (c) dargestellt. Aus den annähernd normalverteilten internen Quanteneffizienzen im Blockboden bildet sich mit steigender Blockhöhe eine deutlich linksschiefe Verteilung heraus.

Abbildung 5.9 zeigt die Topogramme der internen Quanteneffizienz jeweils einer Zelle aus 80-85 % der Blockhöhe (a) der Referenz 2, (b) des Cu-Blocks, (c) des Fe-Blocks sowie (d) des FeCu-Blocks. Die Zellen sind repräsentativ für alle untersuchten Zellen des jeweiligen Blocks, wobei jedoch die Blockhöhe eine Rolle spielt (siehe Abbildung 5.8). Bei der Betrachtung der flächenhaften Verteilung der internen Quanteneffizienz der Zelle aus dem Cu-Block findet sich, ähnlich wie bei den bodennahen Zellen aller Blöcke, eine vergleichsweise gleichmäßige laterale Verteilung von Strukturen mit geringer Quanteneffizienz. Die Tendenz zur Clusterbildung ist nur schwach ausgeprägt. Breite Randgebiete geringer Quanteneffizienz sind ebenfalls nicht zu erkennen. Die Quanteneffizienz wird hier tendenziell von allen Bereichen der Zelle in ähnli-

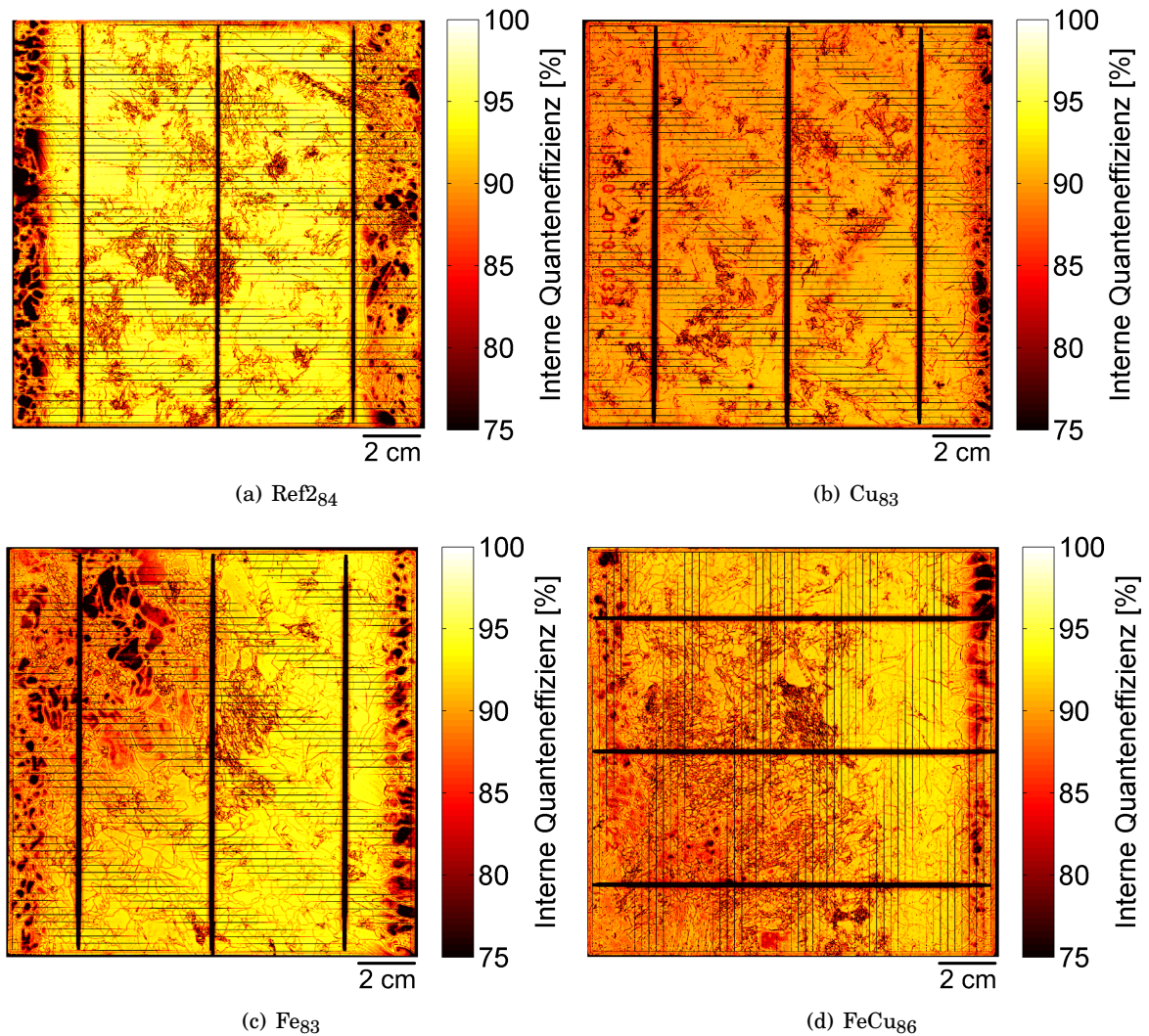


Abbildung 5.9: Interne Quanteneffizienz von Zellen der Referenz 2 (a), dem Cu-Block (b), dem Fe-Block (c) sowie dem FeCu-Block (c) aus vergleichbarer Blockhöhe.

chem Ausmaß reduziert. Auffällig ist weiterhin, dass die Zellen der beiden mit Eisen verunreinigten Blöcke (Fe und FeCu) sehr inhomogen in der Verteilung der Defekte sind. Es haben sich jeweils ein großes zusammenhängendes Gebiet hoher Qualität und eines von schlechter Qualität ausgebildet. Das schlechtere Gebiet nimmt etwa ein Drittel der Zelle ein und ist durchsetzt von vielen Korngrenzen und Versetzungen, aber auch von schlechten Körnern, wie sie in den Randgebieten auftreten. Diese Zweiteilung in eine gute und eine schlechte Region ist für alle untersuchten Zellen der mit Eisen verunreinigten Blöcke ab etwa 80 % der Blockhöhe gefunden worden. Es wird angenommen, dass sich die starke Verunreinigung, die üblicherweise in der Kappenregion auftritt, sehr weit in den Kristall ausdehnt. Der Effekt tritt in dieser ausgeprägten Form besonders bei den mit Eisen verunreinigten Blöcken auf. Beim Vergleich aller dargestellten Zellen wird weiterhin deutlich, dass weder die Zugabe großer Mengen von Kupfer noch von Eisen zur Verbreiterung der Randregionen führt. Ohne Abbildung sei hier auch erwähnt, dass auch die Randstreifen der Zellen der Referenz 1 sehr schmal ausfallen, ähnlich denen der Zellen aus dem Cu-Block.

Die Ergebnisse zu den hier dargestellten Zellen lassen sich auch auf andere Blockhöhen übertragen, wobei die internen Quanteneffizienzen auch in den bodennahen Zellen des mit Eisen verunreinigten Blocks noch vergleichsweise homogen verteilt sind, was sich dann mit Zunahme der Blockhöhe ändert.

Die Verteilung der internen Quanteneffizienz über die Zellen wurde zusätzlich anhand der normierten kumulierten Häufigkeiten untersucht. In Abbildung 5.10 (a) sind die kumulierten Häufigkeiten für die ganzen Zellen aus dem Blockhöhenbereich (83,0-86,3 %) dargestellt. Abbildung (b) zeigt die Ergebnisse für dieselben Zellen, wenn die Randbereiche der Zellen nicht in die Auswertung einbezogen werden. In diesem Fall wurde jeweils eine Fläche von $11 \cdot 11 \text{ cm}^2$ in der Mitte der Zellen betrachtet. Die Werte der internen Quanteneffizienz wurden in Richtung abnehmender Werte aufsummiert. Da sich die Häufigkeiten unterhalb von 50 % der internen Quanteneffizienz nur geringfügig ändern, wurde dieser Bereich zugunsten der Lesbarkeit nicht dargestellt. Beide Abbildungen zeigen zunächst, dass die Zellen der Referenzblöcke 1 und 2 bei internen Quanteneffizienzen bis 95 % anteilig die meisten Werte aufweisen. Der Vergleich von (a) und (b) verdeutlicht, dass die Gültigkeit der Aussage auch ohne Einbeziehung der schlechten Randstreifen aufrecht erhalten werden kann. Der breite Randbereich der Zelle der Referenz 2 führt bei Betrachtung der ganzen Zelle (a) allerdings zu einem flacheren Kurvenanstieg im Bereich der internen Quanteneffizienz von 85-95 %. Die schlechten Körner im Randbereich suggerieren hier eine Verschlechterung. Die Kurven der Zellen aus mit Metallen verunreinigten Blöcken sind generell zu niedrigeren Werten verschoben. Das verunreinigte Material stellt demnach weniger Fläche mit hoher Quanteneffizienz zur Verfügung. Wie weiter oben bereits beschrieben wurde, kommen als Ursache zum einen die verstärkte Ansammlung und Clusterung stark rekombinationsaktiver Gebiete (Fe-Block und FeCu-Block), sowie zum anderen die insgesamt niedrigeren Quanteneffizienzen ohne starke Clusterung (Cu-Block) in Frage.

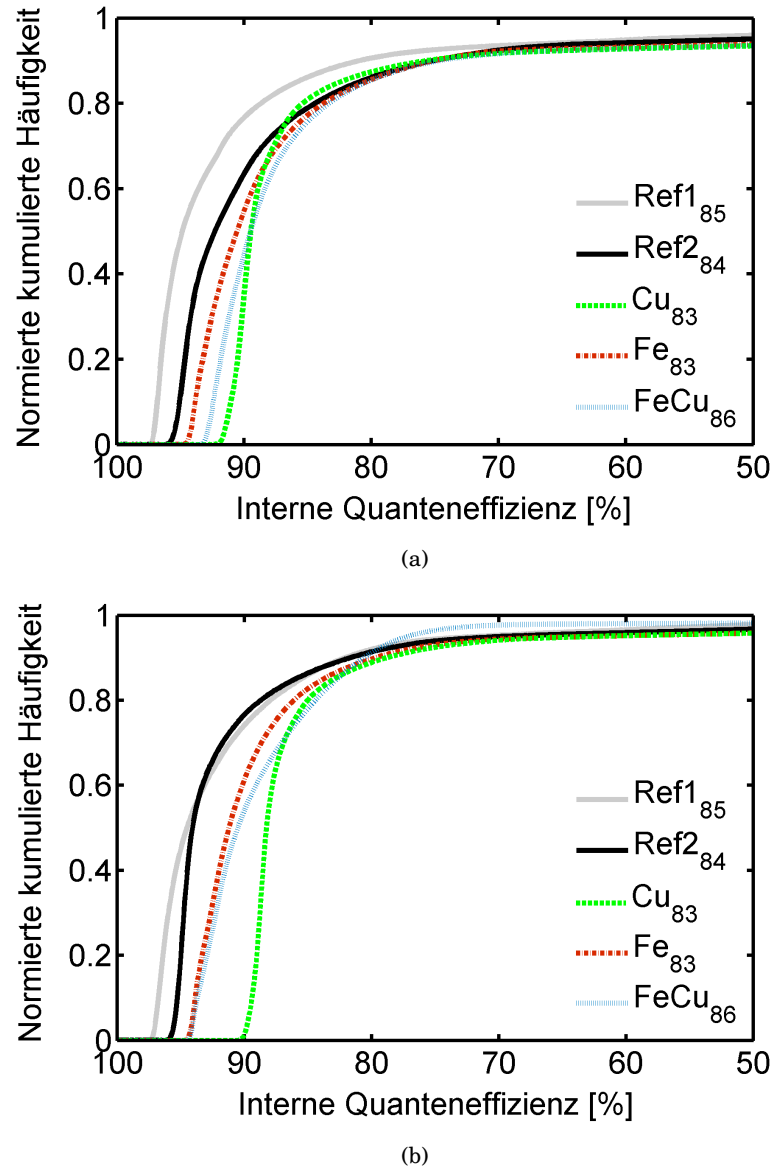


Abbildung 5.10: Normierte, kumulierte Häufigkeitsverteilungen interner Quanteneffizienzen der Zellen im Blockhöhenbereich 80-86 %. (a) Ohne Randregionen ($11 \cdot 11 \text{ cm}^2$). (b) Gesamte Zellen. Die Werte wurden in abnehmender Richtung aufsummiert.

Der Vergleich mit dem Median (siehe Abbildung 5.5) bestätigt den Trend, dass die Zelle des Cu-Blocks die schlechteste Leistung zeigt, gefolgt von den Zellen der Fe-Blöcke.

5.3.3 Randregionen geringer Quanteneffizienz

Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich in den Körnern mit geringer Quanteneffizienz sowohl im untersuchten Referenzblock Ref2, als auch in den mit Metall verunreinigten Blöcken nur sehr wenige Versetzungen befinden. Abbildung 5.11 zeigt dies beispielhaft anhand der internen Quanteneffizienz und des Versetzungsdichtetopogramms für die Zelle Ref2₉₆ (a) und (b), sowie für die Zelle FeCu₈₆ aus dem FeCu-Block (c) und (d).

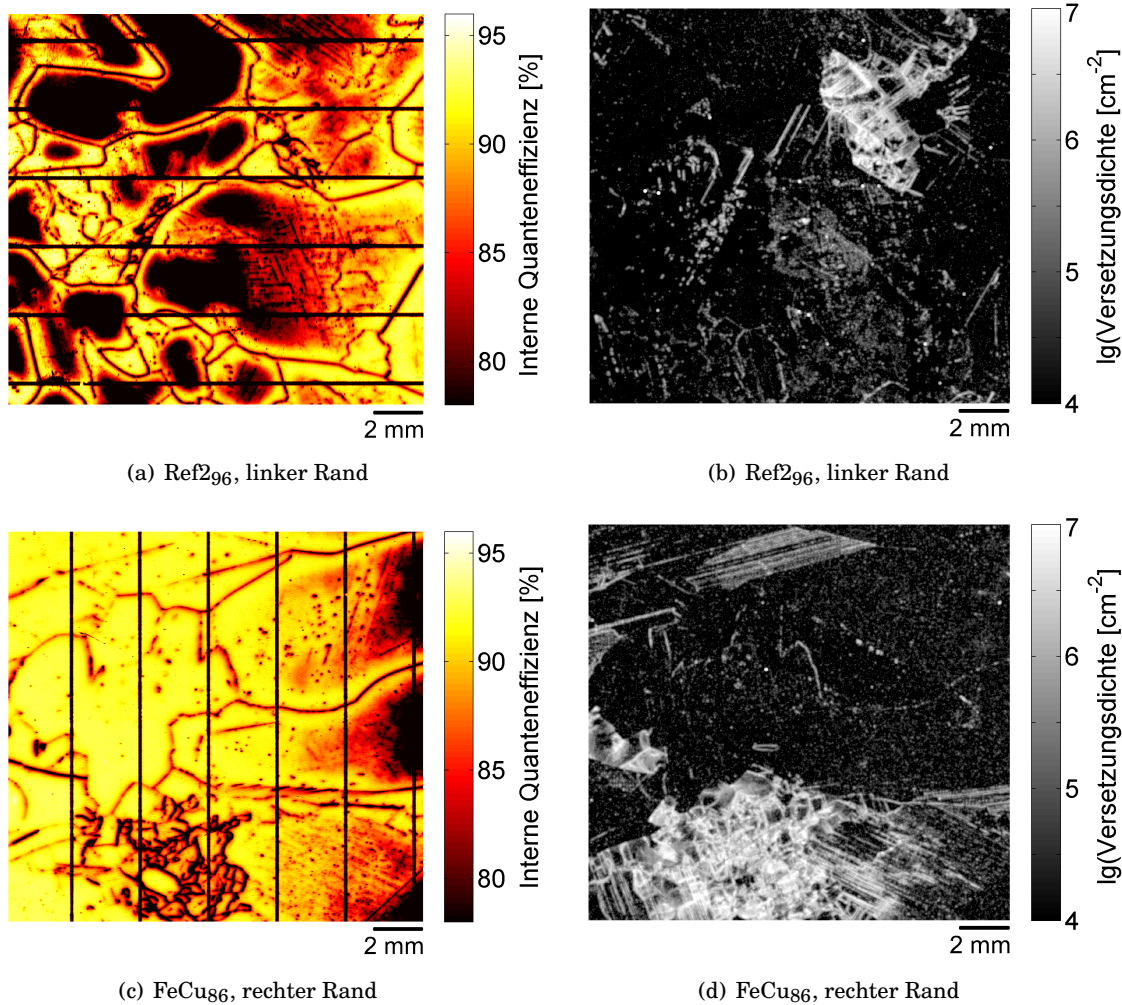


Abbildung 5.11: Interne Quanteneffizienz (links) und Versetzungsdichte (rechts) jeweils einer Probe aus den Randregionen der Referenz 2 (oben) beziehungsweise aus dem FeCu-Block (unten). In schlechten Körnern wurden kaum Versetzungen gefunden. Die Abstände der gezeigten Probenausschnitte zum linken beziehungsweise rechten Zellenrand betragen bei Ref2₉₆ 2 mm beziehungsweise bei FeCu₈₆ 4 mm.

5.4 Diskussion

Die Bestimmung der Diffusionslängen im unprozessierten Material ergab einen stärkeren Einfluss des Eisens auf die Materialqualität als der des Kupfers. Die Ergebnisse werden gestützt durch Arbeiten anderer Autoren. Beispielsweise kommen ISTRATOV et al. (1997) zu dem Schluss, dass interstitielles Kupfer weniger schädlich ist als interstitielles Eisen oder Eisen-Bor-Paare.

Während der Prozessierung zu Solarzellen werden aufgrund hoher Temperaturen Metalle und andere Fremdatome an Oberflächen und anderen Defekten gegettert. Weiterhin kann es zu Zustandsänderungen und damit unter Umständen zu einer veränderten Rekombinationsaktivität der Defekte kommen. Es ist bekannt, dass die Materialqualität im Zuge der Prozessierung

steigt. Für die hoch kontaminierten Modellmaterialien wurden dennoch negative Effekte der Metalle an den prozessierten Solarzellen festgestellt.

Solarzellen, die aus dem oberen Blockbereich der stark mit Metallen verunreinigten Siliciumblöcke hergestellt worden weisen eine besonders geringe Effizienz auf. Die Ergebnisse können mit den Metallgehalten aus Neutroneneaktivierungsanalysen, sowie den Parallelwiderständen der Solarzellen erklärt werden.

Die wahrscheinlichste Ursache für den verstärkten Einbau von Sauerstoff in den Kristall sind erhöhte Metallkonzentrationen. Nicht ausgeschlossen werden kann die längere Haltezeit bei der Kristallisation. Allerdings ist letzter Effekt nur bei den mit Eisen verunreinigten Blöcken messbar und es müsste in diesem Fall von verschiedenen Mechanismen bei Verunreinigung mit Kupfer oder Eisen beziehungsweise gar keiner Verunreinigung ausgegangen werden.

Die negative Wirkung von Kupfer und Eisen auf die Effizienz der Solarzellen kann mit der LBIC-Methode abgebildet werden. Sie stellt daher ein geeignetes Werkzeug dar, um Wechselwirkungen dieser Übergangsmetalle mit ausgedehnten Defekten und den Einfluss von Kupfer und Eisen auf Rekombinationseigenschaften zu untersuchen. Während jedoch beim Vergleich der Wirkungsgrade für starke Verunreinigung mit Kupfer ein schwächerer Einfluss auf die Effizienz der Zellen festgestellt wurde als für starke Verunreinigung mit Eisen (REIS et al., 2009; RIEPE et al., 2010), wurden mit der LBIC-Methode in der oberen Blockhälfte niedrigere Werte der internen Quanteneffizienz bei Zellen des Cu-Blocks gemessen als bei den Zellen aus dem Fe-Block. Anhand der vorgestellten Ergebnisse sowie weiterer, ergänzender Untersuchungen lassen sich folgende Aussagen hinsichtlich der Ergebnisse von Messungen mit der der LBIC-Methode an den Modellmaterialien zusammenfassen:

- Die LBIC-Messungen wurden bei geringerer Lichtleistung, etwa einem Drittel der üblichen Beleuchtung bei der Erfassung von Solarzellenparametern (AM 1,5) durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4). Die geringere Lichtleistung konnte durch Vergleichsmessungen bei höheren Intensitäten bis zur doppelten der Standardbeleuchtung als Ursache von gemessenen Unterschieden in den Materialeigenschaften ausgeschlossen werden.
- Als mögliche Ursache für die verschiedenen Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden kommt die spektrale Abhängigkeit der internen Quanteneffizienz in Frage. Die Messungen mit der LBIC-Methode wurden lediglich bei einer Wellenlänge (827 nm) durchgeführt, wohingegen der Wirkungsgrad standardmäßig üblicherweise mit sehr vielen Wellenlängen ermittelt wird.
- Weiterhin wird bei der Grundcharakterisierung der Zellen jeweils die gesamte Zelle flächenhaft beleuchtet während bei der orts aufgelösten LBIC-Messung lediglich ein sehr kleines Volumen durch einen Laserspot angeregt wird. Unterschiedliches Diffusionsverhalten der Ladungsträger in Verbindung mit dem Vorhandensein vieler Ladungsträger sammelnder Getterzentren ist nicht auszuschließen.

- Zellen mit kleinen Parallelwiderständen weisen geringe Quanteneffizienzen auf. Zusammengekommen mit den Befunden der lokalen Untersuchungen der Zelle aus Abbildung 5.6 aus dem Cu-Block, ist es wahrscheinlich, dass besonders in den Zellen des Cu-Blocks eine Tendenz zur Bildung von Shunts vorliegt, deren Einfluss auf die interne Quanteneffizienz mit der LBIC-Methode gut abgebildet werden kann.

Insgesamt kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass sowohl der interstitielle Sauerstoff, als auch Kupfer und Eisen die Ladungsträgerdiffusionslänge und die interne Quanteneffizienz des unprozessierten Siliciums beziehungsweise der Solarzellen deutlich beeinflussen. Der Einfluss des Eisens auf die mit der SPV-Methode am unprozessierten Silicium bestimmten Ladungsträgerdiffusionslängen als stärker als der des Kupfers. Ortsaufgelöste LBIC-Messungen an den Solarzellen bei einer Wellenlänge zeigten einen stärkeren Einfluss des Kupfers auf die gemittelten internen Quanteneffizienzen sowie auf die Verteilung der Werte über die Zelle. Auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse wurden die Proben für weitere Untersuchungen ausgewählt (siehe Kapitel 4).

6 Lokale Verteilung von metallischen Verunreinigungen

Die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen und Versetzungen kann durch deren Dekoration mit Übergangsmetallen erhöht werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Blockhöhenabhängige Ergebnisse zur Wirkung von Kupfer und Eisen in den vorliegenden verunreinigten Modellmaterialien sind bereits im Kapitel 5 vorgestellt worden. In den folgenden Abschnitten wird über lokale Effekte berichtet. Hierfür werden Ergebnisse von Untersuchungen zur Verteilung von Kupfer und Eisen in Proben vorgestellt, die zum einen aus dem Kappenbereich eines sehr stark kontaminierten Siliciumblocks stammen, beziehungsweise zum anderen, deren Inventar an metallischen Verunreinigungen durch Diffusionsexperimente kontrolliert wurde (siehe Abschnitt 4.2). Für den lokalen Nachweis von Übergangsmetallen wurden XRF-Messungen am Elektronenspeicherring sowie EDX-Messungen durchgeführt. LBIC-Messungen und lichtmikroskopische Untersuchungen wurden für Vergleiche mit der internen Quanteneffizienz und der Verteilung von Versetzungen und Korngrenzen herangezogen. Auf grundlegende Prinzipien und Messparameter der genannten Messmethoden wurde in Kapitel 3 eingegangen.

6.1 Kupfer und Eisen in hochkontaminiertem Silicium in der Kappenregion

Eine interessante Frage, die bisher noch nicht in vollem Umfang beantwortet werden konnte ist, inwieweit Effekte auftreten, die auf Interaktionen zwischen Kupfer und Kupfer im Silicium zurückgeführt werden können. Bereits bekannt ist, dass es zur Co-Ausscheidungen von Verunreinigungen kommen kann. Heuer et al. berichten von gemischten Silizidphasen, die Eisen, Kupfer und Nickel enthalten HEUER et al. (2006). Mit einer örtlichen Auflösung bis zu einem Lichtfleckdurchmesser von 125 nm und Analyse der chemischen Struktur (μ -XANES, *X-ray absorption near edge structure*) fanden andere Autoren andererseits Co-Ausscheidungen besagter Metalle, in denen diese räumlich voneinander getrennt beobachtet werden konnten SEIFERT et al. (2009). Beide Ergebnisse sprechen für die Gültigkeit einer Hypothese, nach der sich Metalle in ihrer Ausscheidungsbildung gegenseitig beeinflussen können.

TRUSHIN et al. (2010) haben weiterhin $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Partikel als effektive Senken für Eisen- und Kupferverunreinigungen identifiziert. Dabei wurden Ausscheidungen häufiger an Silicium-

carbideinschlüssen als an Siliciumnitridstäben gefunden. SEIFERT et al. (2009) kommen zu einem ähnlichen Befund. Als mögliche Ursachen führen die Autoren Spannungen um Siliciumkarbidpartikel sowie spannungsinduzierte Generation von Versetzungen an. Diese Aussage wird von weiteren Untersuchungsergebnissen unterstützt SEIBT et al. (1998) und MYERS et al. (2000). Die Autoren konnten zeigen, dass die Bildung von Versetzungen in unmittelbarem Zusammenhang mit der Ausscheidung von Kupfer als Kupfersilizid steht. Auch eigene Beobachtungen an Proben aus der Kappenregion eines stark mit Kupfer und mit Eisen verunreinigten Siliciumblocks (FeCu-Block, siehe Kapitel 4) haben ergeben, dass Metalle nicht

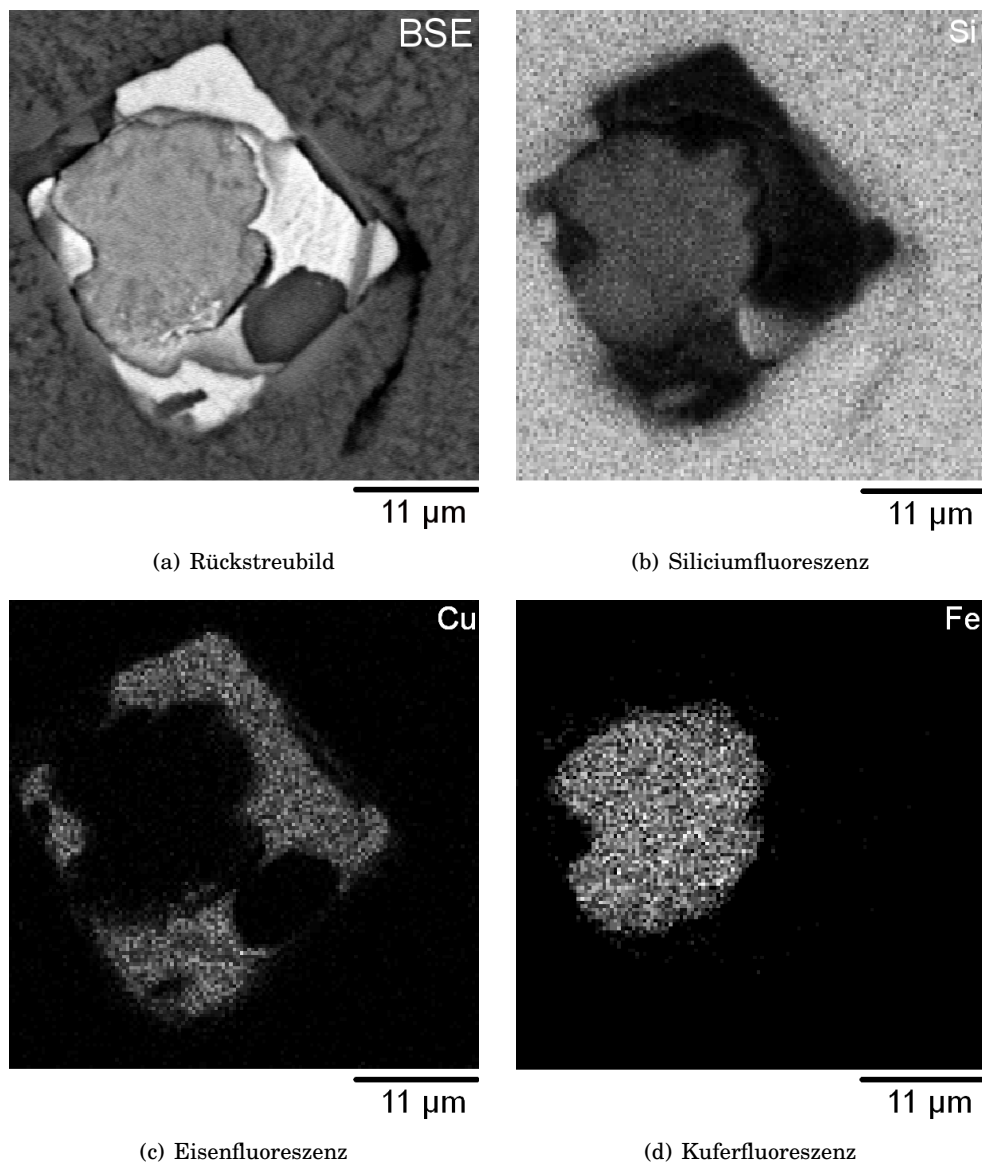


Abbildung 6.1: EDX-Aufnahme einer mehrfachen metallischen Ausscheidung aus dem Kappenbereich des FeCu-Blocks. Kupfer und Eisen haben sich getrennt voneinander ausgeschieden. Die vielen Versetzungen, die sich um die Ausscheidung herum gebildet haben, sind als dunkle Punkte im Rückstreubild der Elektronen um die Mehrfachausscheidung herum zu erkennen.

zwangsläufig gleichzeitig ausscheiden, sondern eine Ansammlung von Atomen einer Metallsorte möglicherweise an einer bestehenden Ausscheidung einer anderen Sorte stattfindet. Das lässt den Schluss zu, dass die Anwesenheit einer zweiten Metallsorte die Ausscheidung eines Metall prinzipiell beeinflusst, beispielsweise durch lokale Beeinflussung der Löslichkeit oder des Diffusionskoeffizienten.

Am Mittelbrett des FeCu-Blocks wurde in etwa 90 % der Blockhöhe die Röntgenstreuung mit der EDX-Methode untersucht. Große, bereits mit bloßem Auge erkennbare Ausscheidungen auf der polierten und SECCO-geätzten Oberfläche wurden auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Es stellte sich heraus, dass es sich bei den Ausscheidungen mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern (im Beispiel sind es etwa 20 μm) häufig um gemischte Ausscheidungen handelt, bei denen Kupfer klar getrennt von Eisen vorliegt (Abbildung 6.1). Links oben im Bild (a) dargestellt ist das Rückstreubild der Elektronen zu sehen. Um die Mehrfachausscheidung herum sind auch die Ätzgrübchen vieler Versetzungen als dunkle Punkte erkennbar.

6.2 Verteilung von Kupfer und Eisen nach einem Diffusionsschritt

Weitere μXRF -Messungen wurden an Proben durchgeführt, in die teilweise Kupfer beziehungsweise Eisen bei 1180 °C eindiffundiert wurde (siehe Abschnitt 4.2). Es sollte wiederum untersucht werden, inwieweit sich Kupfer und Eisen bei den verwendeten Diffusionsparametern ausscheiden. Zum anderen sollte ein Bezug zur lokalen Verteilung struktureller Defekte, insbesondere der Versetzungen hergestellt werden.

In Proben, auf die mindestens eine der folgenden Beschreibungen zutrifft, konnten mit dem in Abschnitt 3.7 beschriebenen Aufbau am BESSY II Elektronenspeicherring keine Metalle nachgewiesen werden:

- Referenzproben
- Eisen eindiffundiert
- bei 780 °C getempert
- mit etwa 50 K/min abgekühlt

Nur die Probe, in die bei 1180 °C vorsätzlich Kupfer eindiffundiert und die anschließend sehr schnell abgekühlt worden war (mit etwa 585 K/min) enthielt lokale Konzentrationen, die mit der μXRF -Methode an BESSY II nachgewiesen werden konnten. Zusätzlich wurden in dieser Probe Eisenausscheidungen gefunden.

6.2.1 Aktivierung von Versetzungen durch Eindiffusion von Metallen

In die benachbarte Waferproben D₂a und D₃a wurde Kupfer eindiffundiert, welches zuvor auf die Proben aufgedampft worden war (siehe Abschnitt 4.2). Nach einem 11-minütigem Temperaturschritt bei 780 °C und einer Abkühlrate von höchstens 10 K/min, beziehungsweise 50 K/min wurden an den Proben Schottky-Kontakte präpariert (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3). Anschließend wurde der Kurzschlussstrom mit der LBIC-Methode gemessen (siehe Abschnitt 3.4). Eine weitere Probe (Ref3₁a) aus einem dritten, ebenfalls benachbarten Wafer stellte die Referenzprobe dar und wurde keinem Temperaturschritt unterzogen. Nach dem Temperaturschritt wurden veränderte Kontrastverhältnisse des Kurzschlussstroms zwischen strukturellen Defekten (Versetzungen beziehungsweise Korngrenzen) der kontaminierten Proben und dem Bulkmaterial gegenüber der Referenzprobe festgestellt. Viele Versetzungsanordnungen und Korngrenzen der kontaminierten Proben wiesen eine deutlich erhöhte Rekombinationsaktivität auf. Abbildung 6.2 zeigt zunächst die Mikroskopiebilder zweier benachbarter Wafer einer solche Region. Die Korngrenzen und Versetzungsanordnungen in Probe D₂b, in die Kupfer eindiffundiert wurde (b), lassen sich weitgehend in der Referenzprobe (a) wiederfinden. Die Markierung hebt beispielhaft eine Region mit Versetzungen hervor, in der sich der Kurzschlussstrom nach dem Temperaturschritt im Vergleich zur Referenzprobe deutlich verändert hat.

Die orts aufgelösten Messungen des Kurzschlussstroms wurden an Schottky-Strukturen durchgeführt, deren Herstellung in Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. Die Schrittweite betrug jeweils 12,5 µm. Abbildung 6.3 veranschaulicht die Wirkung der Korngrenzen und Versetzungen auf den Kurzschlussstrom, die sich für die gezielt im Ofen verunreinigten Proben von der Wir-

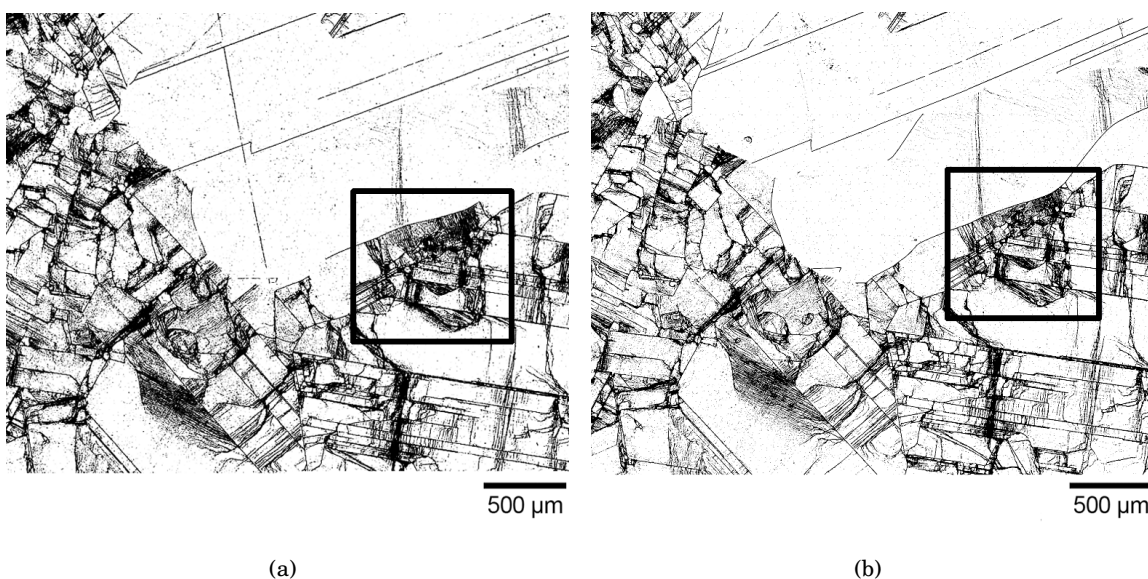


Abbildung 6.2: Mikroskopiebilder von Versetzungen und Korngrenzen in Nachbarwafern. (a) Referenzprobe (Ref3₁a) (b) Probe aus dem Nachbarwafer (D₂a).

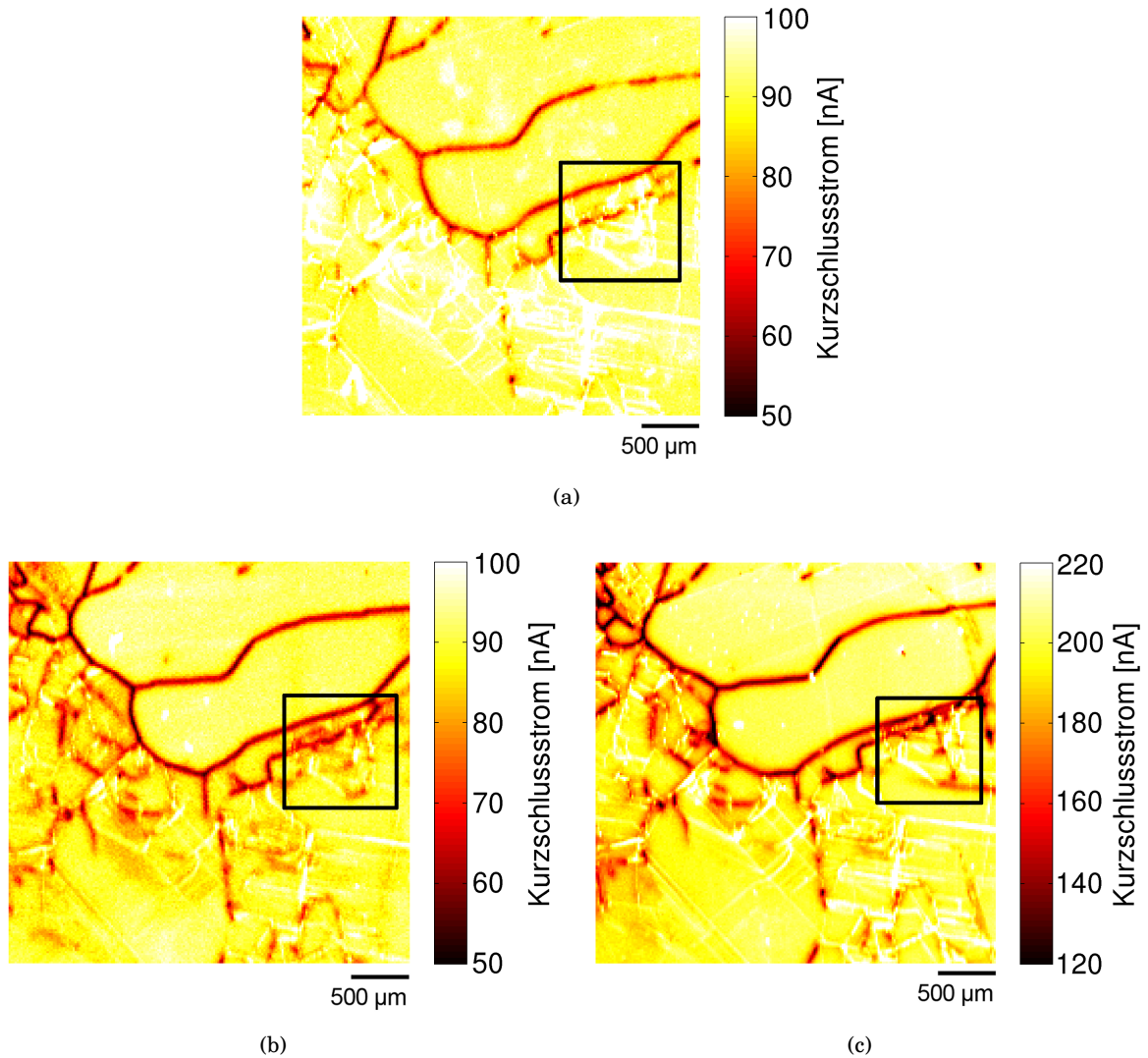


Abbildung 6.3: Diffusion bei 780 °C. (a) Referenzprobe (Ref3₁a) (b) mit Kupfer verunreinigte Probe (D₂a) aus dem Nachbarwafer, die Abkühlrate betrug weniger als 10 K/min, (c) mit Kupfer verunreinigte Probe (D₃a) aus dem Nachbarwafer, die Abkühlrate betrug etwa 50 K/min.

kung in der Referenzprobe Ref3₁a unterscheidet. Der gezeigte Probenausschnitt entspricht dem Ausschnitt in Abbildung 6.2. Der markierte Bereich enthält viele Versetzungen (vgl. Abbildung 6.2) und stellt ein für die Proben repräsentatives Beispiel dar, bei dem der Einfluss der Probenbehandlung auf die Rekombinationsaktivität der Versetzungen deutlich wird. Während die markierten Versetzungen in der Referenzprobe keine Verringerung des Kurzschlussstroms verursachen (a), ist in den Proben nach Kupferdiffusion (b) und (c) die Verringerung des Kurzschlussstroms an den Versetzungen um bis zu 30 % zu beobachten. Insbesondere in der Referenzprobe (a) sind jedoch auch Erhöhungen des Kurzschlussstroms zu sehen. Die Ursache hierfür wird im Einfangen von Elektronen durch Korngrenzen und Versetzungen vermutet, die aus technischen Gründen in diesem Fall vor der Herstellung der Schottky-Kontakte angeätzt worden waren (siehe Abschnitt 3.5.1). Der Nachweis von Metallen in den Proben Ref3₁a, D₂a und D₃a mit der μ XRF-Methode (siehe Abschnitt 3.7) gelang nicht. Das lässt den Schluss

zu, dass die an den strukturellen Defekten haftenden sowie die im Volumen verteilten lokalen Konzentrationen für einen Nachweis zu gering waren. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen FLINK et al. (1999), die umfassende Untersuchungen zur Ausdiffusion von Kupfer bei Diffusionsversuchen an Fz- und Cz-Silicium durchgeführt haben. Kupfer diffundiert demnach meist aus und kann nur bei sehr starker Kontamination im Silicium gehalten werden. Die Löslichkeit bei 780 °C liegt gerade im Bereich der Nachweisgrenze. Weiterhin war die Abkühlrate bei den hier vorgestellten Proben vergleichsweise gering. Die Ausdiffusion wird daher als Hauptursache angenommen, weswegen kein Kupfer nachgewiesen werden konnte. Dennoch führten die im Material verbliebenden Verunreinigungen zur Erhöhung der Rekombinationsaktivität der Versetzungen und Korngrenzen.

6.2.2 Diffusion bei 1180 °C

Die Waferproben Ref3_{1b}, D_{2b} und D_{3b} wurden in gleicher Weise präpariert, anschließend bei 1180 °C für 25 min (Ref3_{1b}) bzw. 240 min (D_{2b} und D_{3b}) gehalten und abgeschreckt (siehe Abschnitt 4.2). Nach der Herstellung von Schottky-Kontakten wie in Abschnitt 4.3 beschrieben worden ist, wurden die Proben mit der LBIC-Methode mit einer Schrittweite von 100 µm gemessen. In Abbildung 6.4 sind in (b), (c) und (d) die Topogramme der gemessenen Kurzschlussströme der Proben auf einem Gebiet von jeweils 26,5·7,0 mm² dargestellt. Beim Vergleich mit dem Mikroskopiebild (a), welches von der Probe D_{2b} stammt, lassen sich dieselben Strukturen wiederfinden. Bei allen drei Proben fiel auf, dass beim überwiegenden Teil der Versetzungen und Korngrenzen, die auch im Mikroskopiebild zu sehen sind, ein erhöhter Kurzschlussstrom im Vergleich zum umgebenden Bulkmaterial gemessen wurde. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen war nach Diffusion bei 780 °C und moderater Abkühlung das bekannte Verhalten erhöhter Rekombinationsaktivität an Korngrenzen und Versetzungen beobachtet worden (Proben Ref3_{1a}, D_{2a} und D_{3a}, vgl. Abschnitt 4.2.3 und Abschnitt 6.2.1). Deutlicher wird dies in Abbildung 6.5, die das Kurzschlussstromtopogramm eines Ausschnitts der Probe Ref3_{1b} zeigt, der noch einmal mit 12,5 µm Ortsauflösung gemessen wurde (a). Das entsprechende Mikroskopiebild ist ebenfalls dargestellt (b). Neben deutlich erhöhtem Kurzschlussstrom an Versetzungen, von denen eine Anordnung in (b) mit einem blauen Pfeil markiert ist, sowie Korngrenzen mit geringer Rekombinationsaktivität können auch Korngrenzen gefunden werden, die im Gegensatz dazu keine erhöhten Werte aufweisen. Eine solche Korngrenze ist in (b) mit einem roten Pfeil markiert. Den vorgestellten Ergebnissen nach ist der erhöhte Kurzschlussstrom an Korngrenzen und Versetzungen auf die hohen Temperaturen und die Abkühlbedingungen zurückzuführen. Es stellt sich nun die Frage inwieweit dieser Effekt durch die unterschiedliche Kontamination mit Metallen beeinflusst wird. Es zeigte sich, dass in der Probe D_{2b}, in die Kupfer eindiffundiert wurde, nach der Behandlung höhere Kurzschlussströme gemessen werden konnten als in der Referenzprobe Ref3_{1b}, die allerdings im Gegensatz zu den vorsätzlich kontaminierten Proben D_{2b} und D_{3b} nur 25 min im Ofen temperiert wurde. Die Verweildauer der beiden letztgenannten Proben im Ofen betrug jeweils vier Stunden. Abbildung 6.6

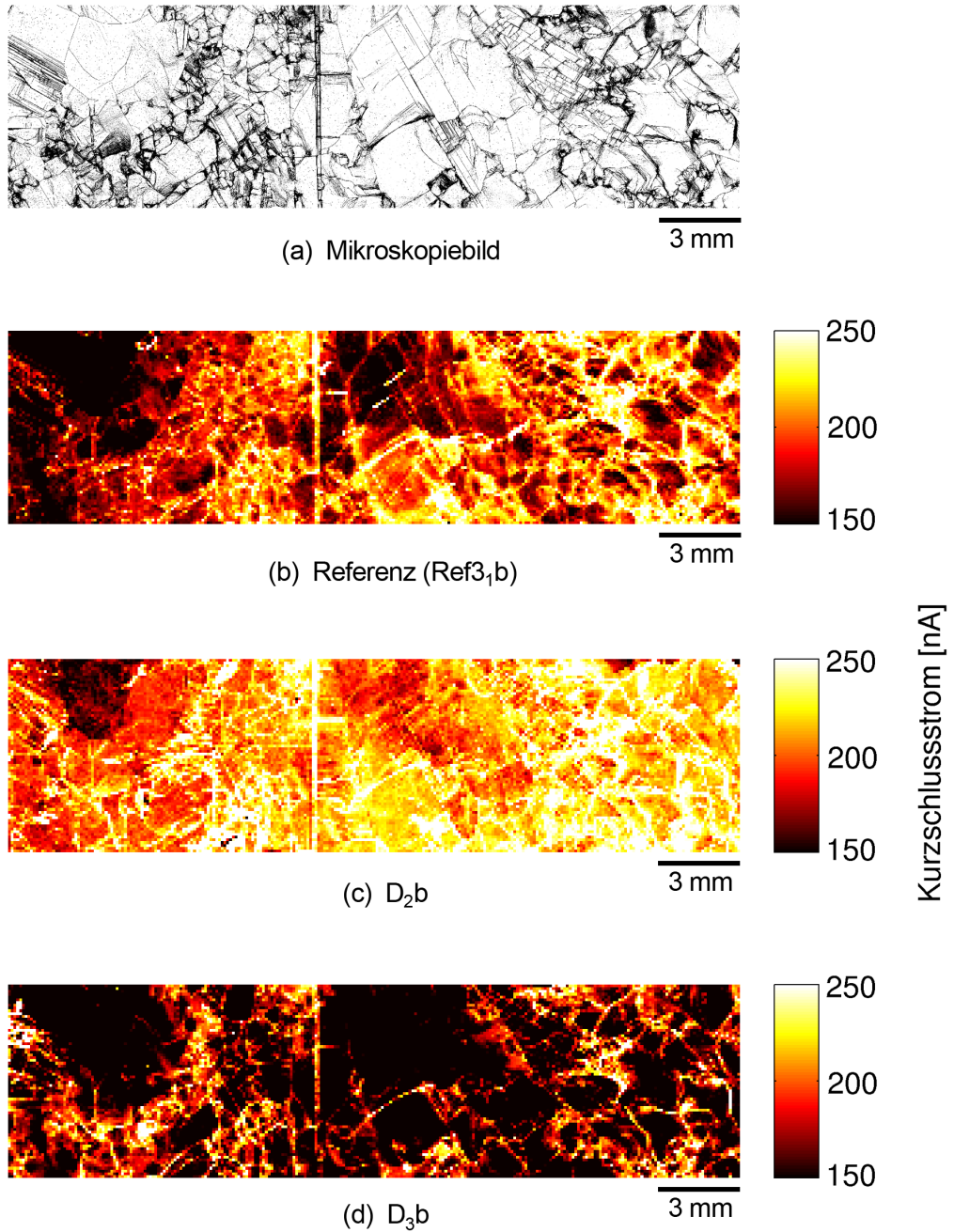


Abbildung 6.4: (a) Mikroskopiebild der Probe D_{2b}. (b), (c) und (d) zeigen den Kurzschlussstrom in der Referenzprobe Ref3_{1b} und den kontaminierten Proben D_{2b} (Kupfer eindiffundiert) und D_{3b} (Eisen eindiffundiert). Die Haltezeit war für die Referenzprobe kürzer (siehe Abschnitt 4.2.3).

zeigt die Dichtefunktionen der Verteilung des Kurzschlussstroms für die in Abbildung 6.4 dargestellten Probenausschnitte. Die entsprechenden Maxima der Dichtefunktion liegen bei $I_{scRef31b} = 169,5$ nA, $I_{scD2b} = 218,0$ nA und $I_{scD3b} = 119,0$ nA. Die Mittelwerte und Standardabweichungen über die gesamte Fläche betragen $M_{Ref31b} = 81,5$ nA mit $SD_{Ref31b} = 35,8$ nA, $M_{D2b} = 88,3$ nA mit $SD_{D2b} = 32,9$ nA und $M_{D3b} = 84,0$ nA mit $SD_{D3b} = 36,0$ nA.

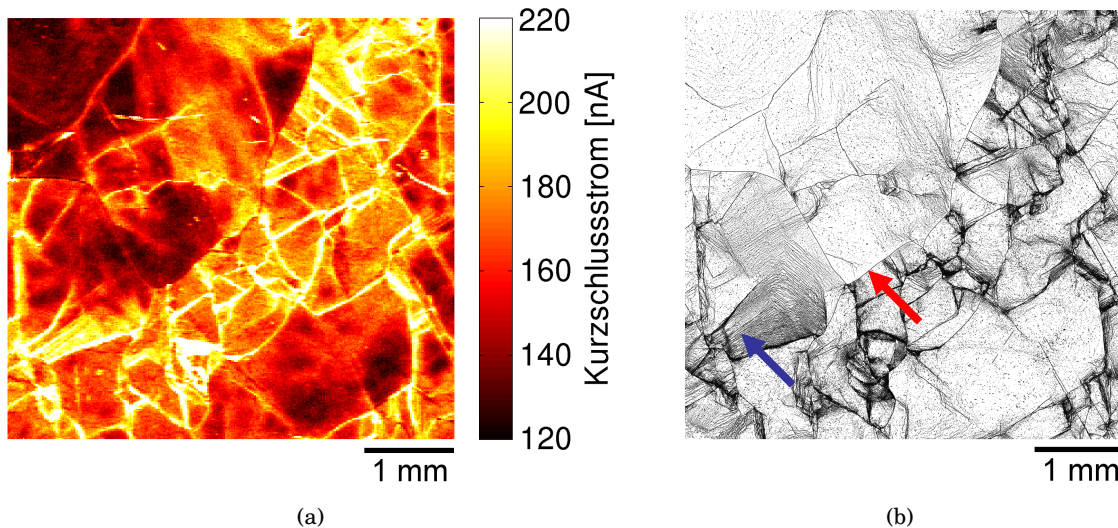


Abbildung 6.5: Diffusion bei 1180 °C (2). Abbildung (a) zeigt den Kurzschlussstrom eines Probenausschnitts der Referenzprobe Ref₃b, gemessen mit einer Schrittweite von 12,5 µm. Abbildung (b) zeigt die Korngrenzen und Versetzungen im entsprechenden Mikroskopiebild.

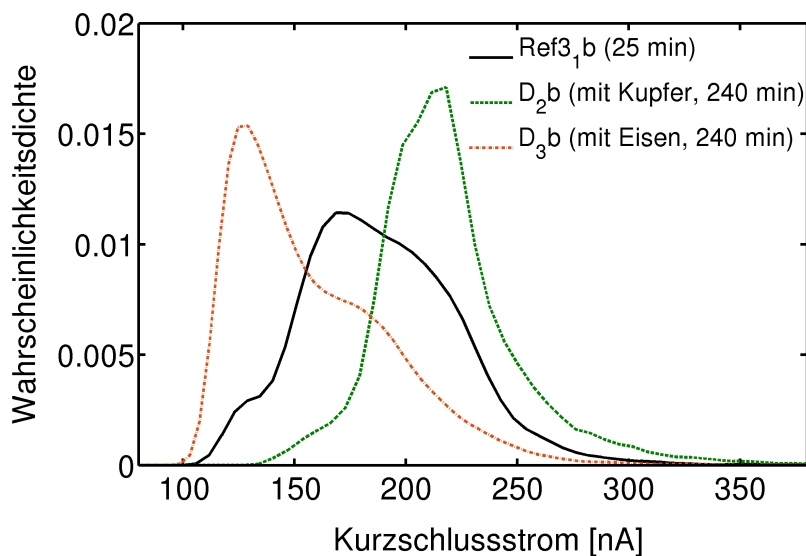


Abbildung 6.6: Dichtefunktion des Kurzschlussstroms nach einem Diffusionsschritt bei 1180 °C (25 min, beziehungsweise 240 min). Das LBIC-Signal wurde jeweils am Probenausschnitt (26,5·7,0 mm²) des entsprechenden Parallelwafers bei 100 µm Ortsauflösung und einer Laserleistung von 8 µW gemessen.

6.2.3 Metallische Ausscheidungen an Versetzungen

Abbildung 6.7 zeigt zwei Spektren mit an zwei verschiedenen Positionen auf der Probe mit hoher Kupferkonzentration (Position 1) beziehungsweise hoher Eisenkonzentration (Position 2). An Orten hoher Eisenkonzentration wurde häufig auch Cobalt gefunden, was ebenfalls im Spektrum anhand der Bande bei 6,93 keV identifiziert werden kann. Die Co-Präzipitation der beiden Metalle in dieser Probe ist somit sehr wahrscheinlich.

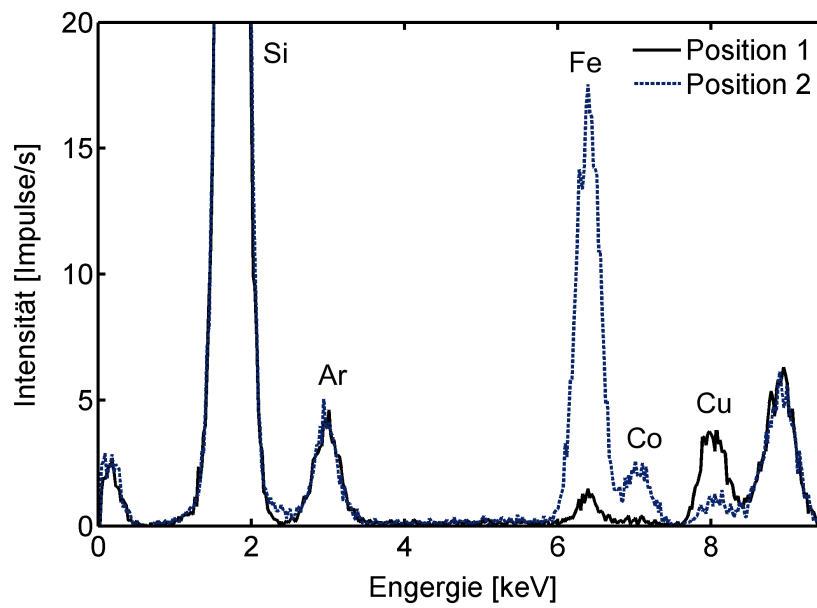
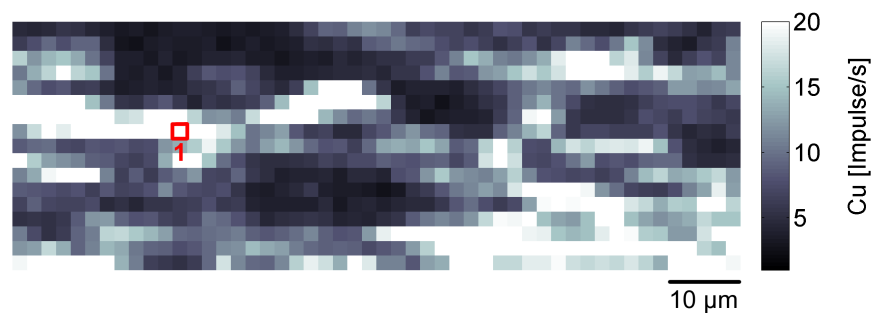


Abbildung 6.7: μ XRF-Spektren an zwei Positionen der Probe (D_2b), in die Kupfer eindiffundiert worden ist. Die Positionen 1 und 2, an denen die dargestellten Spektren aufgenommen wurden, sind in Abbildung 6.8 markiert.



(a) Kupferfluoreszenz



(b) Eisenfluoreszenz

Abbildung 6.8: Röntgenfluoreszenz von Kupfer und Eisen nach einem Diffusionsschritt, bei dem Kupfer in die Probe eingebracht wurde (D_2b). Die Probe verblieb für vier Stunden bei 1180 °C im Ofen und wurde dann abgeschreckt (siehe Abschnitt 4.2.3).

Die Verteilung des Kupfers und des Eisens sind für einen Probenausschnitt, der auch Versetzungen enthält, in Abbildung 6.8 dargestellt. In die Topogramme sind auch die Positionen 1 und 2 aus Abbildung 6.7 eingezeichnet. Im Gegensatz zum Eisen, dass vergleichsweise größere Ausscheidungen mit einem Durchmesser von bis zu 15 μm gebildet hat, wurde das Kupfer eher fein verteilt nachgewiesen. Die lokalen Konzentrationen sind geringer als beim Eisen, es konnte jedoch an vergleichsweise vielen Orten nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass lediglich Kupfer in die Probe eingebracht wurde.

Eine zweite Probe wurde aus dem entsprechenden Waferausschnitt aus dem darüberliegenden Parallelwafer hergestellt. Die Verteilungen von Korngrenzen und Versetzungen sind in den entsprechenden Regionen der beiden Parallelwafer annähernd identisch. Bei ansonsten vergleichbaren Diffusionsbedingungen wurde in die zweite Probe nur Eisen, jedoch kein Kupfer eindiffundiert. Es konnte in dieser Probe mit denselben Messparametern weder Kupfer noch Eisen nachgewiesen werden. Auch in einer Referenzprobe, die aus einem weiteren, darunterliegenden Parallelwafer hergestellt worden war und die während einer Temperung bei gleichen Bedingungen keiner zusätzlichen Kontamination ausgesetzt war, konnten keine größeren Ansammlungen von Metallen nachgewiesen werden. Vereinzelt wurden jedoch auch hier kleine Ausscheidungen gefunden. Es handelte sich häufig um Co-Präzipitate mit Kupfer und Eisen, an denen auch weitere Metalle wie Chrom, gelegentlich auch Nickel beziehungsweise Cobalt gefunden worden. Auch in einer Korngrenze, die in drei benachbarten Parallelwafern mit unterschiedlicher Historie hinsichtlich der Vorbehandlung auffiel, wurden Metalle nachgewiesen. Das betraf auch die Referenzprobe, die ohne zusätzliche Kontamination ebenfalls bei 780°C getempert wurde. Auf diesen speziellen Fall soll hier nicht näher eingegangen werden. Es kann jedoch festgehalten werden, dass sich metallische Verunreinigungen bevorzugt an strukturellen Defekte wie die gezeigte Korngrenze ansammeln. Dieses Ergebnis kann durch Befunde von verschiedenen Autoren (zum Beispiel BUONASSISI et al., 2006) gestützt werden. Die Autoren konnten experimentell zeigen, dass der Grad der Verunreinigung mit Metallen mit der Mikrostruktur einhergeht und von der Art der Korngrenze abhängt (siehe auch Abschnitt 2.2).

An derselben Probe wurde zusätzlich die Verteilung von Versetzungen untersucht, die in Abbildung 6.9 dargestellt ist. Der den beiden μXRF -Topogrammen in Abbildung 6.8 entsprechende Ausschnitt wurde markiert. Es ist zunächst zu erkennen, dass im gesamten Probenausschnitt Versetzungen existieren. Dabei findet man im linken Bildausschnitt eine durchschnittlich, etwa um eine Größenordnung höhere Versetzungsdichte ($\bar{\rho} = 10^{4,8} \text{ cm}^{-2}$) und weniger versetzungsfreie Orte als rechts, wo eine mittlere Versetzungsdichte von $\bar{\rho} = 10^{3,3} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt wurde. Die Verteilung von Kupfer und Eisen kann nun mit der Verteilung der Versetzungen verglichen werden und man kann folgende Aussagen treffen:

- Kupferansammlungen und Eisenausscheidungen befinden sich im gesamten Gebiet.
- Im rechten Teil des Ausschnitts, bei tendenziell geringerer Versetzungsdichte, konnte

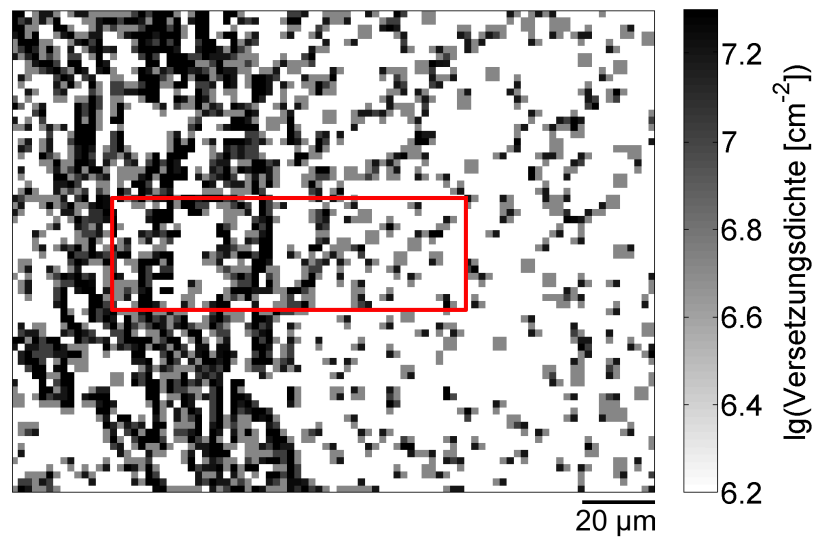


Abbildung 6.9: Versetzungsdichte, berechnet mit einer Pixelgröße von $2 \cdot 2 \mu\text{m}^2$, in der Umgebung von metallischen Ausscheidungen in der Probe D_2b , in die Kupfer eindiffundiert worden war. Im markierten Ausschnitt wurden Kupfer- und Eisenpartikel nachgewiesen (Vergleich Abbildung 6.8).

ein größeres Gebiet massiver Kupferansammlungen gefunden werden. Die Dichte der Kupferpräzipitate ist demnach im Gebiet niedrigerer Versetzungsdichte tendenziell höher.

- Für Eisen konnte kein Unterschied zwischen den beiden Gebieten festgestellt werden.
- Eisen sammelt sich in unmittelbarer Umgebung von Kupfer an.

Anhand der Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass sich Eisen bevorzugt in Gegenwart von Kupfer ausscheidet. Aufgrund der nahezu konstanten Versuchsbedingungen und da in den anderen beiden Proben kein Eisen nachgewiesen worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Eisen schon vor dem Diffusionsschritt im Material vorhanden war und es durch das Eindiffundieren des Kupfers lediglich zu einer Umverteilung gekommen ist. Damit lassen sich folgende Hypothesen für die Ausscheidungsbildung des Kupfers und des Eisens aufstellen:

1. Große Mengen an Kupfer beeinflussen die Bildung größerer Eisenausscheidungen durch Umverteilung des vorhandenen Eisens positiv.
2. Entscheidende Voraussetzung für die Bildung größerer Mengen fein verteilter Kupferausscheidungen ist sehr schnelles Abkühlen des Materials.

6.2.4 Metallische Ausscheidungen an Korngrenzen

In der oben beschriebenen Probe D_2b konnte an vielen weiteren Orten, an denen Durchstoßpunkte von Versetzungen an der Oberfläche zu sehen waren, reichlich Kupfer sowie auch ande-

re Metalle nachgewiesen werden. Es wurde auch untersucht, wie sich Metalle in der Nähe von Korngrenzen verteilen. Hierbei wurde festgestellt, dass Korngrenzen insbesondere für Kupfer als Barriere fungieren können. Ein anschauliches Beispiel ist in Abbildung 6.10 dargestellt, bei dem Kupfer in großen Mengen vorwiegend auf einer Seite (im Bild oberhalb) einer Korngrenze nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 6.10(b)). In geringeren Mengen wurde Kupfer auch auf der anderen Seite gefunden. Hier deutet sich in etwa 30 μm Abstand zur Korngrenze eine große Ansammlung verschiedener Metalle an, in der neben Kupfer, Eisen und Chrom auch Spuren von Nickel und Cobalt gefunden werden konnten. Die Topogramme der letzten beiden genannten Metalle sind nicht abgebildet. Abbildung 6.10 (a) zeigt die Mikroskopieaufnahme des entsprechenden Probenausschnittes. In der Nähe der Korngrenze können auch einige wenige Versetzungen gefunden werden. Es ist jedoch kein Einfluss dieser

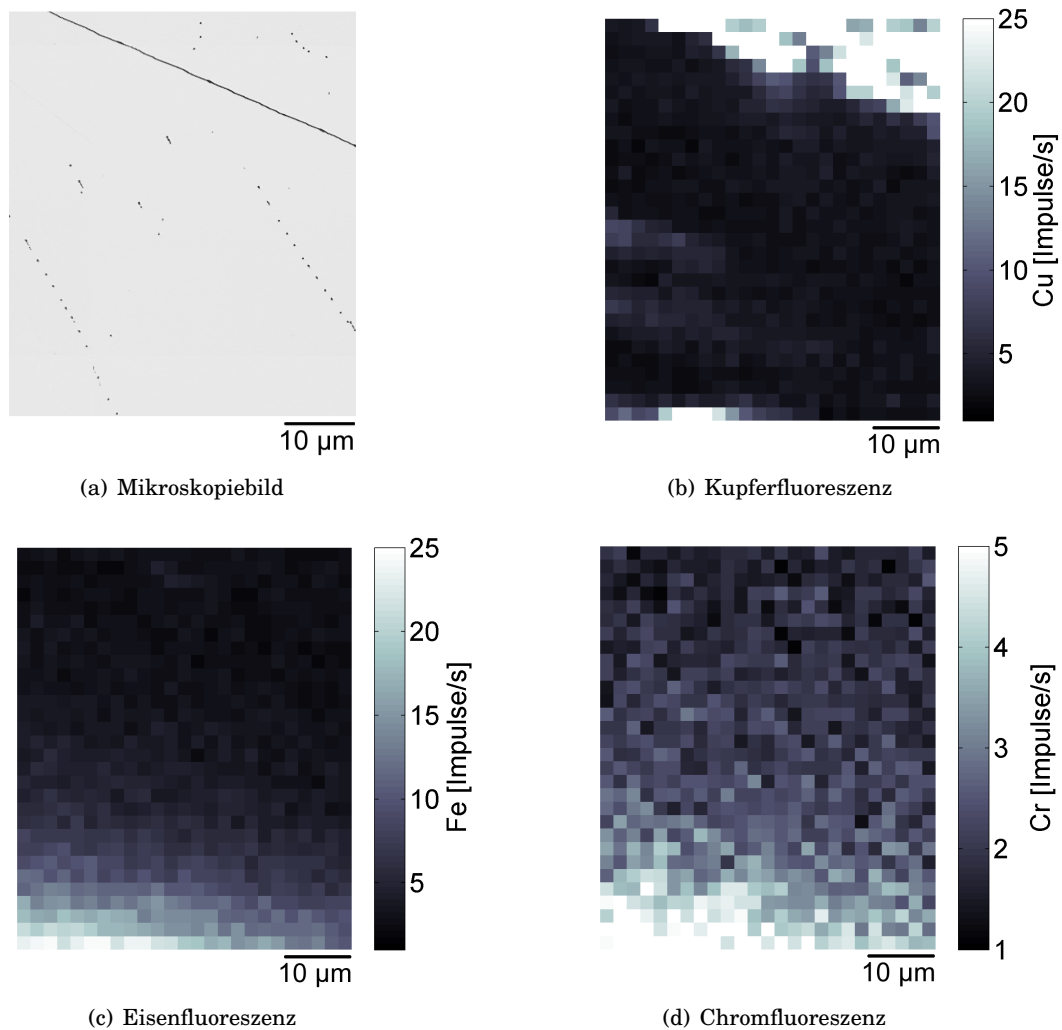


Abbildung 6.10: Metallische Ausscheidungen in der Umgebung einer Korngrenze in der Probe (D₂b).

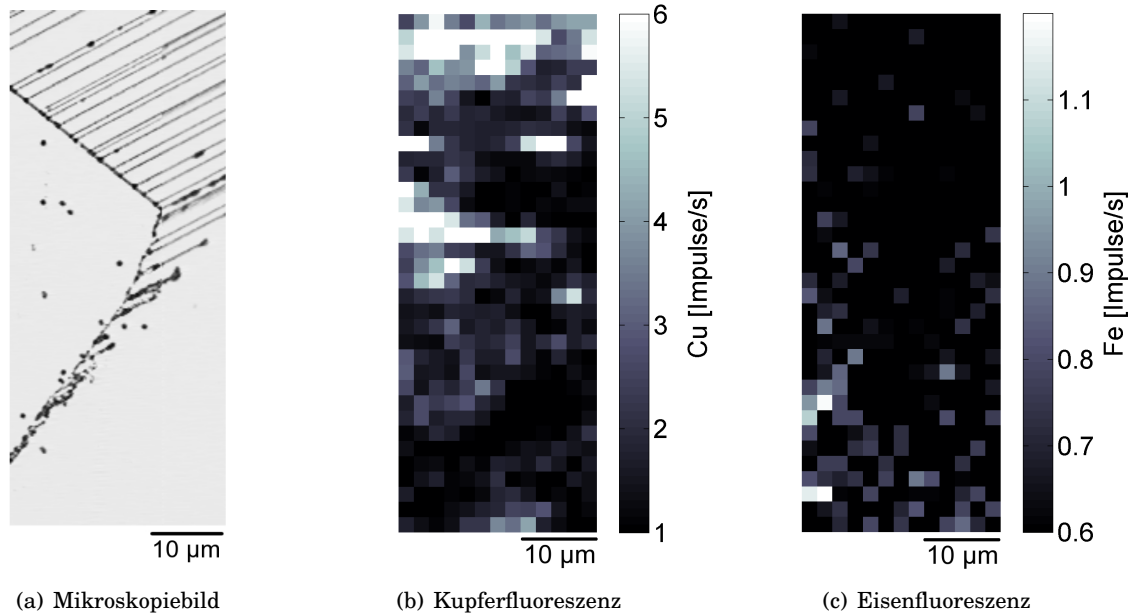


Abbildung 6.11: Metallische Ausscheidungen an Zwillingskorngrenzen in der Probe D_{2b}, in die Kupfer eindiffundiert wurde. (a) Mikroskopiebild, (b) Kupferfluoreszenz, (c) Eisenfluoreszenz an Orten geringer Kupferkonzentration.

Versetzungen auf die Metallkonzentration in der nächsten Umgebung erkennbar. Ein zweites Beispiel zur Verteilung von Metallen an Korngrenzen ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Kupfer konnte hier in großen Mengen an Zwillingskorngrenzen nachgewiesen werden (siehe (b) in Abbildung 6.11). Kupferfluoreszenz vergleichbarer Intensität wurde auch im darunterliegenden Bereich neben den Zwillingskorngrenzen detektiert, wo nur einige wenige Durchstoßpunkte von Versetzungen sichtbar sind. Abseits der Kupferansammlungen wurden zudem Eisenausscheidungen detektiert (siehe (c) in Abbildung 6.11).

6.3 Diskussion

Im der Kappenregion des FeCu-Blocks wurden sehr große Ausscheidungen untersucht, die in dieser Form normalerweise nicht in Solarzellen vorkommen. Zum einen wurde das Material vorsätzlich verunreinigt und zum anderen wird die Säule zur Herstellung von Solarzellen im Normalfall so aus dem Siliciumblock herausgesägt, dass die stets stärker verunreinigte Kappenregion nicht zur weiteren Verarbeitung verwendet wird. Für Untersuchungen und zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen von Defekten ist dieser Kappenbereich gerade wegen der hohen Defektdichte interessant. Eine Frage die sich im Anschluss stellt ist, inwieweit die Ergebnisse auch auf den Rest des Materials, beispielsweise auf die Mitte des Blocks übertragen lassen. Ergebnisse anderer Autoren deuten darauf hin, dass die Generalisierbarkeit der Befunde zur Mehrfachausscheidung in Gegenwart von strukturellen Defekten wie Versetzungen für multikristallines Silicium gegeben ist (zum Beispiel SEIFERT et al., 2009).

Mit den Ergebnissen zur Aktivierung von Versetzungen und Korngrenzen nach einem Diffusionsschritt konnte gezeigt werden, dass Versetzungen, die nach der Kristallisation des Siliciumkristalls keine Rekombinationsaktivität zeigen, durch einen Diffusionsschritt aktiviert werden können. Dieser Effekt wird auf den bekannten Gettereffekt von Oberflächen und strukturellen Defekten zurückgeführt. Die μ XRF-Methode gilt als sehr nachweisempfindlich. Metallkonzentrationen können in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} örtlich aufgelöst detektiert werden. Dennoch konnten in den Proben D₂a und D₃a keine metallischen Verunreinigungen nachgewiesen werden, obwohl Kupfer vorsätzlich eindiffundiert worden war. Die Proben waren einige Minuten bei 780 °C im Ofen gehalten und anschließend moderat abgekühlt worden. Zusammengefasst mit der lokalen Erhöhung der Rekombinationsaktivität lässt sich schlussfolgern, dass die lokale Konzentration der Metalle zwar vorhanden, jedoch nicht hoch genug war, um nachgewiesen werden zu können. Metalle, die sich nicht an Versetzungen, Korngrenzen oder anderen Defekten ansammeln werden, diffundieren anteilig zur Probenoberfläche, wobei die Abkühlbedingungen mitbestimmend sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass aufgrund der geringen Abkühlrate von etwa 50 K/min der Großteil des Kupfers während des Abkühlens zur Oberfläche diffundiert ist und im anschließenden Präparationsschritt entfernt worden ist. Nach einem Temperaturschritt über 1000 °C und einer Abkühlrate von etwa 100 K/min wurden auch von BUONASSISI et al. (2005) keine Kupferpartikel detektiert, es wurden hier jedoch Eisenpartikel nachgewiesen.

Nach einem langen Temperaturschritt bei 1180 °C und sehr schnellem Abkühlen konnte in der Probe D₂b hingegen Kupfer, aber auch Eisen nachgewiesen werden. In die Probe war Kupfer eindiffundiert worden. In Regionen geringerer Versetzungsdichten wurden tendenziell mehr und größere Kupferansammlungen detektiert. Experimente von LI et al. (2011) berichten ähnliche Funde. Dabei konnten erst ab Diffusionstemperaturen um 1000 °C Kupferausscheidungen nachgewiesen werden. Bei höheren Defektdichten erfolgt die Ausscheidung überwiegend heterogen, die Fremdatome wechselwirken mit den Versetzungen. Sie kommen weiter zu dem Schluss, dass Kupfer in Gebieten mit höherer Dichte an strukturellen Defekten die Lebensdauer in stärkerem Maße beeinträchtigt, was mit den Annahmen des Donolato Modells in Übereinstimmung steht (siehe Abschnitt 3.6.1).

Demgegenüber steht der Befund für die Proben Ref₃b, D₂b und D₃b. Die direkte Umgebung vieler Versetzungsanordnungen und einiger Korngrenzen wies höhere Kurschlussströme auf, als die versetzungsfreie Umgebung. Dieses Verhalten war sowohl in den gezielt mit Kupfer beziehungsweise Eisen verunreinigten Proben als auch in der Referenzprobe zu beobachten (siehe Abbildung 6.4) und wird auf die sehr hohe Abkühlrate von etwa 585 K/min zurückgeführt. Der Sammeleffekt der Versetzungen und Korngrenzen auf die metallischen Verunreinigungsatome kann demnach durch die Variation der Abkühlrate beeinflusst werden. Das System kann in einem Zustand eingefroren werden, in dem die Rekombinationsaktivität der Versetzungen und Korngrenzen noch nicht oder nur wenig erhöht ist. Es ist weiterhin denkbar, dass während des langen Temperaturschrittes ein Großteil der Verunreinigungen aus dem Wech-

selwirkungsfeld der Versetzungen entlassen wurde. Bestätigt wird dies beim Vergleich der Referenzprobe mit der mit Kupfer kontaminierten Probe, die nach längerer Haltezeit bei 1180 °C höhere Kurzschlussströme aufweist (Vergleich 25 min versus 240 min, siehe Tabelle 4.4). Der Vergleich der mit Kupfer kontaminierten Probe D₂b mit der Probe D₃b, in die bei gleicher Haltezeit (240 min) Eisen eindiffundiert wurde, macht deutlich, dass der schädliche Einfluss des Eisen auf die Rekombinationseigenschaften des Materials unter den gegebenen Bedingungen stärker ist. Auch hier ist die Rekombination der strukturellen Defekte jedoch gering im Vergleich zur Umgebung. Die Ergebnisse können mit der grundlegenden Annahme erklärt werden, dass die Rekombinationsaktivität der Versetzungen und Korngrenzen entscheidend mit der Anlagerung von metallischen Fremdatomen zusammenhängt (siehe Abschnitt 2.3.2).

Von ZIERER et al. (2011) und ZIERER (2014) wurden Ergebnisse vorgestellt, die zur Begründung der Ergebnisse herangezogen werden können. Bei Gesamtkonzentrationen des interstitiellen Eisens größer als 10^{12} cm^{-3} konnte in Gebieten erhöhter Versetzungsdichte eine lokal verringerte Konzentration des interstitiellen Eisens nachgewiesen werden. Die Ausscheidung hängt neben der Abkühlgeschwindigkeit auch von der Zahl der Nukleationspunkte ab. Im Falle hoher Versetzungsdichten führt dies dazu, dass Eisen bevorzugt ausgeschieden wird. Geringe Versetzungsdichten würden demnach nach sich ziehen, dass gelöstes Eisen in größeren Teilen eingefroren wird und dort aufgrund seines stärkeren Einflusses auf die Rekombinationsaktivität niedrigere Kurzschlussströme bewirkt als in Regionen hoher Versetzungsdichten beziehungsweise an Korngrenzen. Im Falle starker Verunreinigung mit Kupfer und Eisen bei der Probe D₂b konnten für die Ausscheidungsbildung keine Unterschiede zwischen den Regionen verschiedener Versetzungsdichten festgestellt werden (siehe Abbildungen 6.8 und 6.9). Es wird angenommen, dass der Unterschied der Versetzungsdichten im hier vorgestellten Fall zu klein war, um signifikant unterschiedliches Verhalten in den beiden Regionen hervorzurufen.

Ein weiterer Erklärungsansatz basiert auf einer von BUONASSISI et al. (2007) beschriebenen Theorie zum Ausscheidungsmechanismus von Metallen beim Abkühlen von Temperaturen über 1200 °C. Es wird angenommen, dass sich der Mechanismus von dem Verhalten bei niedrigeren Diffusionstemperaturen (beispielsweise 655 °C) unterscheidet. Die Ausscheidung erfolgt dabei über eine flüssig-gemischte Zwischenphase, die tropfenförmig im Silicium Bulk vorliegt. Die Ausscheidungen wachsen schnell durch die Segregation anderer vorhandener Metalle an den Tropfen. Diese Hypothese wird dadurch gestärkt, dass in Proben mit nur einer absichtlich eingebrachten metallischen Verunreinigung keine ähnlich großen Ausscheidungen gefunden wurden, wie in Proben mit mehreren Verunreinigungen. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen, oben beschriebenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die beschriebene Theorie bestätigt werden kann. Richtungsweisend ist dahingehend auch der Befund, dass es häufig zur gemeinsamen Ausscheidung von Kupfer und Eisen am gleichen Ort kommt (Vergleich Abbildungen 6.1 und 6.8). Gemeinsame Ausscheidungen dieser Art sind auch von anderen Autoren gefunden worden (zum Beispiel SUMINO, 1999), wobei jedoch sowohl Kupfer als auch Eisen in die Proben eindiffundiert worden waren.

Bemerkenswert ist, dass in der Probe D_{3b}, die vorsätzlich mit Eisen kontaminiert worden war, keine Metalle nachgewiesen werden konnten. Mit der Annahme, dass nach der Diffusion sogar mehr Eisen in der mit Eisen kontaminierten Probe vorhanden gewesen sein sollte und dennoch kein Eisen nachgewiesen werden konnte muss bei Gültigkeit der Theorie also angenommen werden, dass eventuell ursprünglich vorhandenes Kupfer während des Temperaturschrittes die Probe größtenteils verlassen hat. Dies ist konform mit der bereits geschilderten Tendenz des Kupfers, bei einem Temperaturschritt bevorzugt aus dem Material auszudiffundieren. Es ist wahrscheinlich, dass noch metallische Ausscheidungen vorhanden, diese jedoch zu klein für den Nachweis waren.

Da in einer weiteren Probe nach Eindiffusion von Kupfer bei ansonsten gleichen Bedingungen in der Probe auch Eisen nachgewiesen werden konnte muss abermals geschlussfolgert werden, dass die Anwesenheit von Kupfer einen merklichen Einfluss auf das Ausscheidungsverhalten von Eisen hat. Es wird hier deutlich, dass in dieser Probe auch Eisen in ausreichenden Mengen vorhanden war, um Ausscheidungsvorgänge in Gang zu setzen. Es wird angenommen, dass das Eisen bereits vorher vorhanden war. Der Vergleich mit der Referenzprobe, die eine kürzere Zeit im Ofen verblieben war, bestätigt dies. Es wird deutlich, dass eine längere Verweildauer bei hohen Temperaturen einen Reinigungseffekt nach sich zieht, durch den Verunreinigungsatome aus der direkten Umgebung von Korngrenzen und Versetzungen entfernt werden.

7 Rekombinationsaktivität von Versetzungen

Für die im Kapitel 4 vorgestellten Modellmaterialien, bei denen vor der Erstarrung teilweise große Mengen Kupfer beziehungsweise Eisen zur Schmelze zugegeben worden sind, wurden im Kapitel 5 bereits einige Ergebnisse blockhöhenabhängiger Untersuchungen vorgestellt. Vergleichend für verschiedene Blöcke und Blockhöhen konnte der Einfluss der Metalle auf die Qualität von unprozessiertem Material und Solarzellen bestätigt werden. Dieses Kapitel widmet sich schwerpunktmäßig der lokalen Wirkung der Versetzungen auf die interne Quanteneffizienz.

Die getternde Wirkung von Versetzungen und Korngrenzen ist weithin bekannt. Versetzungen und Korngrenzen wirken als Senken für diffundierende Metallatome. Es ist daher nicht falsch, von einer *Reinigungswirkung der Versetzungen und Korngrenzen des umgebenden versetzungsfreien Siliciums* zu sprechen. Andererseits ist auch davon auszugehen, dass Verunreinigungsatome aus stark versetzten Regionen während eines Temperaturschrittes schlechter zur Waferoberfläche diffundieren können und somit in höheren Konzentrationen im Volumen gehalten werden. Obwohl beispielsweise durch Wasserstoffpassivierung auch die Rekombinationsaktivität von Versetzungen verringert werden kann (RINIO et al., 2003), existiert derzeit kein Verfahren, die Versetzungen in den Solarzellen zufriedenstellend zu reinigen.

Regionen mit hoher Defektdichte (gemeint sind hier Versetzungen und Korngrenzen) können oft als stark lebensdauerlimitierend identifiziert werden. Daher gilt es als höchst erstrebenswert, diese zu reduzieren. Eine sich ergebende Fragestellung lautet, inwiefern Interaktionseffekte zwischen der Anzahl der Versetzungen und der Konzentration von metallischen und anderen Verunreinigungen bei Betrachtung der resultierenden Qualität der Solarzellen eine Rolle spielen. Im Vorfeld ist es jedoch zunächst sinnvoll festzustellen, ob überhaupt und inwieweit die elektrische Aktivität von Versetzungen durch verschiedene metallische Verunreinigungen beeinflusst wird.

Der Ausgangspunkt in dieser Arbeit waren hierfür Solarzellen aus verschiedenen Siliciumblöcken, bei deren Kristallisation zum Teil große Mengen Kupfer oder Eisen beziehungsweise beide Metalle zur Schmelze zugegeben wurde. Hierfür wurden bis zu drei Blockhöhen aus der oberen Hälfte der Blöcke ausgewählt. Eine Zusammenstellung der Proben sowie weitere Erläuterungen finden sich in Kapitel 4. Über blockhöhenabhängige Betrachtungen wurde in Kapitel 5 berichtet. In einer Vorbetrachtung wurde zunächst der Einfluss von metallischen Verunreinigungen auf den Kurzschlussstrom von Solarzellen untersucht. In diesem Zusam-

menhang werden kurz Ergebnisse dargestellt, die aus Untersuchungen an den Modellmaterialien stammen. Im Hauptteil des Kapitels werden die Ergebnisse lokaler und flächenhafter Untersuchungen an Solarzellenproben der oben genannten Modellmaterialien zum Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Rekombinationsaktivität von Versetzungen vorgestellt. Es wird unter anderem auch auf Unterschiede zwischen Regionen im Blockmittbereich und nahe der Tiegelwand eingegangen.

7.1 Vorbetrachtung

Um metallische Verunreinigungen als direkte Verursacher für erhöhte Rekombination der Ladungsträger identifizieren zu können, muss neben dem Kurzschlussstrom einer Solarzellenprobe auch die Verteilung von Metallen lokal aufgelöst untersucht werden. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass sehr geringe Mengen an metallischen Verunreinigungen zur Erhöhung der Rekombination beitragen und daher durchaus schädlich für die Materialqualität sein können (siehe Abschnitt 2.2.2). Aufgrund existierender Nachweisgrenzen ist der orts-aufgelöste Nachweis sehr geringer Konzentrationen von Fremdatomen jedoch problematisch. Eine lokal auflösende Methode zur vollständigen Aufklärung des Inventars an Fremdatomen ist noch nicht entwickelt worden. Für eine Annäherung an dennoch aussichtsreiche Untersuchungsbedingungen ist es sinnvoll, Messmethoden mit möglichst hoher Nachweisempfindlichkeit anzuwenden. In besonderem Maße eignet sich hierfür die μ XRF-Methode, da parallel zur sehr hohen Nachweisempfindlichkeit auch eine hohe örtliche Auflösung möglich ist. Mit dem Ziel, die Möglichkeiten des Nachweises von Kupfer und Eisen im vorliegenden Material zu überprüfen, wurden μ XRF-Messungen am Elektronenspeicherring durchgeführt (siehe Abschnitt 3.7).

Werden μ XRF-Messungen mit Messungen des Kurzschlussstroms kombiniert (X-ray Beam Induced Current), sind zusätzlich Aussagen hinsichtlich der Rekombinationsaktivität möglich. Die Methode funktioniert analog dem Prinzip der LBIC-Methode, welche bereits im Kapitel 3 erläutert wurde. Abbildung 7.1 demonstriert die prinzipielle Übertragbarkeit der LBIC-auf die XBIC-Methode. Hierfür wurde der Kurzschlussstrom desselben Probenausschnitts mit beiden Methoden untersucht. Dargestellt ist die Interne Quanteneffizienz im Falle der LBIC-Messung (a) sowie die auf das Streusignal des Röntgenlichts normierte, relative Intensität des Kurzschlussstroms im Falle der XBIC-Messung (b). Es können nun Überlegungen zum Zusammenhang zwischen verringertem Kurzschlussstrom und Rekombinationseigenschaften des Siliciums angestellt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass es sich bei einer Ansammlung von metallischen Fremdatomen um eine Ausscheidung handelt, beispielsweise um ein Metallsilizid. Dann ist lokal von einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften auszugehen, die sich im Kurzschlussstrom widerspiegeln. Zum anderen können zusätzliche, durch Fremdatome eingebrachte Energieniveaus in der Bandlücke des Siliciums zur Vervielfachung von Rekombinationsprozessen führen (siehe Abschnitt 2.3.2).

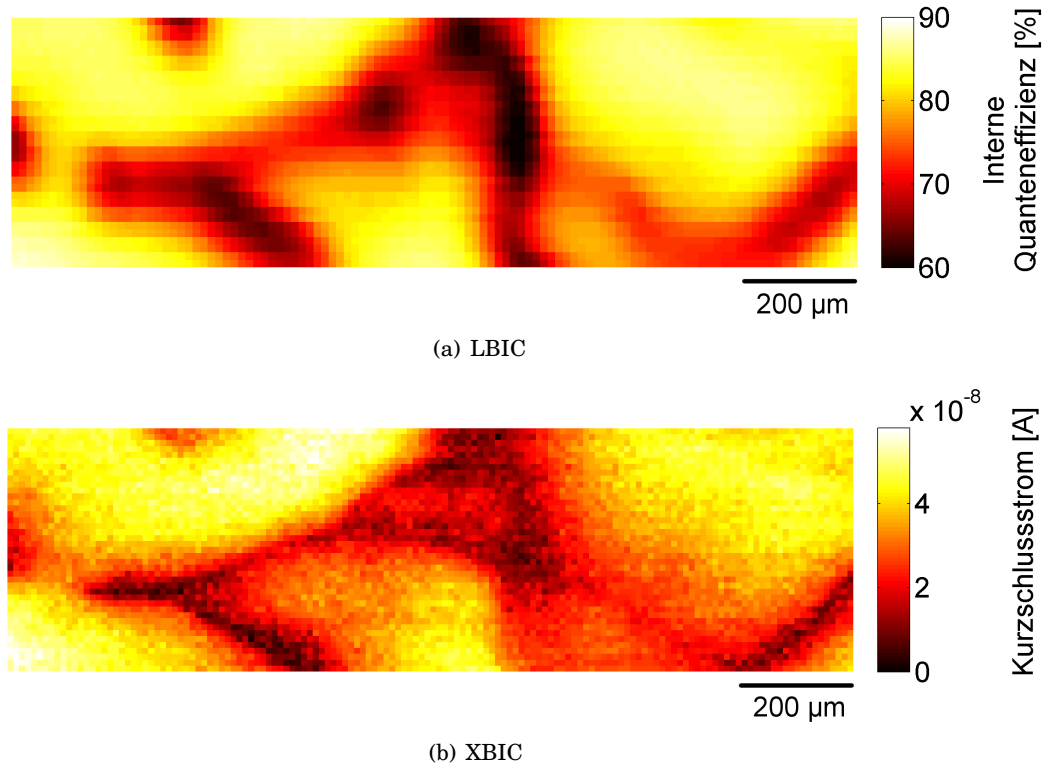


Abbildung 7.1: Vergleich von LBIC und XBIC am selben Probenausschnitt einer Solarzelle aus 86 % der Blockhöhe des FeCu-Blocks (FeCu₈₆). Beide Methoden bilden Regionen erhöhter Rekombinationsaktivität um strukturelle Defekte ab. Das LBIC-Topogramm entstand bei einem Spotdurchmesser von etwa 20 µm bei einer Schrittweite von 12,5 µm. Der Spotdurchmesser bei der XBIC-Messung betrug unter Verwendung einer Linse 2,0 µm, die Schrittweite betrug hier 10,0 µm.

Abbildung 7.2 zeigt links ein über mehrere Mikrometer ausgedehntes Gebiet einer Solarzellenprobe des FeCu-Blocks aus 86 % der Blockhöhe (FeCu₈₆), in der Kupfer über die $K\alpha$ Linie bei 8,0 keV nachgewiesen werden konnte. Die Integrationszeit pro Punkt wurde auf 100 s gesetzt. Kürzere Integrationszeiten führten nicht zu auswertbaren Signalen im Spektrum. Es wird daher angenommen, dass der Photonenfluss zu gering für den Nachweis der meist sehr geringen Metallkonzentrationen in den untersuchten Proben war. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass eine derart lange Integrationszeit im Normalfall aufgrund begrenzter Strahlzeiten am Großgerät nicht vertretbar ist und daher flächenhafte Untersuchungen bei Proben dieser Art in Kombination mit den gegebenen Messbedingungen nicht sinnvoll sind. Der Nachweis von Metallen in den für die Untersuchungen verwendeten Solarzellen gelingt bei diesen Zellen mit der verwendeten Methode sowohl in der Nähe von Versetzungen und Korngrenzen als auch in einiger Entfernung nur selten. Rechts im Bild ist derselbe Probenausschnitt als Topogramm des Kurzschlussstroms dargestellt. Beim Vergleich der beiden Topogramme wird deutlich, dass Kupferansammlungen den Kurzschlussstrom verringern können. Etwa in der Mitte des Probenausschnittes (blauer Kreis) ist die relative Intensität der Kupferzählrate erhöht (a) und die des Kurzschlussstroms (b) verringert. Andersherum ist im Bereich links unten

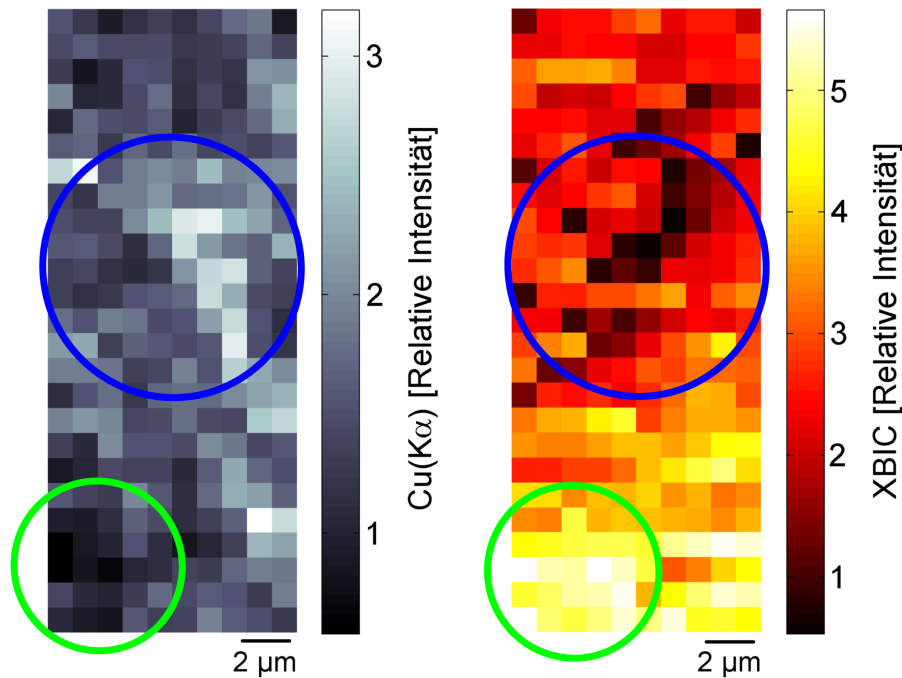


Abbildung 7.2: Verringerter Kurzschlussstrom durch Ansammlung von Kupfer in einer Solarzellenprobe aus dem FeCu-Block aus 86 % der Blockhöhe (FeCu₈₆). (a) Die Kupferkarte zeigt eine Region erhöhter Konzentration in der Mitte sowie eine Region sehr geringer Konzentration links unten. (b) Das XBIC-Topogramm (Kurzschlussstrom) zeigt verringerte Intensitäten für erhöhte Kupferkonzentrationen und umgekehrt.

des Probenausschnittes eine zweite Region auszumachen (grüner Kreis), die einen erhöhten Kurzschlussstrom bei einer Kupferzählrate nahe Null aufweist.

Die gezeigten Ergebnisse werden durch die Resultate verschiedener Autoren bestätigt, deren Beiträge in den letzten Jahrzehnten erheblich zum besseren Verständnis der Zusammenhänge zwischen metallischen Verunreinigungen und der Verringerung der Ladungsträgerdiffusionslänge sowie strukturellen Defekten haben. Vom Nachweis von metallischen Fremdatomen, deren Vorhandensein nachweislich mit erhöhter Rekombinationsaktivität einhergeht, wird in verschiedenen Quellen berichtet (BUONASSISI et al., 2003, 2005; SEIFERT et al., 2009; TRUSHIN et al., 2010; VYVENKO et al., 2002, 2004). BUONASSISI et al. (2005) zeigten weiterhin, dass mit spektral aufgelöster XBIC-Methode (SR-XBIC) analog zur SR-LBIC die Bestimmung der Diffusionslänge gelingt. Damit wird der quantitative Vergleich unterschiedlicher Proben möglich.

7.2 Ergebnisse zur Rekombinationsaktivität von Versetzungen

An Solarzellen der intentional verunreinigten Siliciumblöcke (Cu-Block, Fe-Block und FeCu-Block) sowie an Zellen eines Referenzblocks ohne zusätzliche Verunreinigung (Referenz 2) wurde die interne Quanteneffizienz mit einer Ortsauflösung von 12,5 μm gemessen. Anschließend wurden die Solarzellenstrukturen wegpoliert und die Versetzungsdichte derselben Probenausschnitte bestimmt (siehe Kapitel 3). Über die Korrelation der IQE mit der Versetzungsdichte wurden mit den Zusammenhängen in Gleichung 2.14 und Gleichung 3.14 die normalisierten Rekombinationsstärken der Versetzungen sowie die Hintergrunddiffusionslänge L_0 ermittelt und für die verschiedenen Materialien gegenübergestellt.

7.2.1 Klassifikation der Versetzungsanordnungen

Die gefundenen Versetzungsanordnungen wurden nach Begutachtung aller untersuchten Proben in die drei Kategorien A bis C eingeteilt, für die in Abbildung 7.3 jeweils ein Beispiel aus dem Cu-Block (a) und (c) beziehungsweise aus dem Fe-Block (b) dargestellt ist. Derartige Versetzungsanordnungen konnten in allen untersuchten Blöcken gefunden werden. Auf dieser Basis wurde anschließend jede Versetzungsanordnung, für die eine Rekombinationsaktivität und eine Hintergrunddiffusionslänge bestimmt werden konnte, einer dieser Kategorien zugeordnet. Die dargestellten Typen von Versetzungsanordnungen sind charakteristisch für alle untersuchten Proben, insofern diese entsprechende Versetzungsanordnungen enthält.

Typ A bezeichnet Anordnungen, in denen die Versetzungen regelmäßig, tendenziell parallel angeordnet sind bis hin, dass die Ätzgrübchen unter dem Mikroskop sichtbar Kleinwinkelkorngrenzen abbilden. Die Untersuchungen zeigten, dass sich in den untersuchten Proben der überwiegende Teil der angeätzten Versetzungen in Versetzungsanordnungen dieses Typs befanden. Die Proben stammten alle aus der Blockmitte beziehungsweise aus der oberen Hälfte des Blocks.

Unter Typ B sind alle Versetzungsanordnungen zusammengefasst, die eine parallele Anordnung nicht deutlich erkennen lassen und zudem nicht unter Kategorie C fallen. Zumeist sind die Versetzungen augenscheinlich ungeordnet verteilt. Gelegentlich kann bei diesem Typ eine schwach fächerförmige Anordnung beobachtet werden, bei der die Durchstoßpunkte der Versetzungen scheinbar von einem Punkt ausgehend auseinanderdriften. Ihnen wurde keine gesonderte Kategorie zugewiesen. Über Versetzungsanordnungen mit stark ausgeprägter fächerförmiger Struktur im bodennahen Bereich wurde von RINIO (2004) berichtet, der diesen Typ mit „explosionsartig“ bezeichnete.

Der Typ C wurde jenen Versetzungsanordnungen zugeordnet, die stark konzentrierte Anhäufungen von Versetzungen darstellen. Im Gegensatz zu den Versetzungen der Kategorien A und B sind sie häufig auch in einiger Entfernung zu größeren Clustern von weiteren Ver-

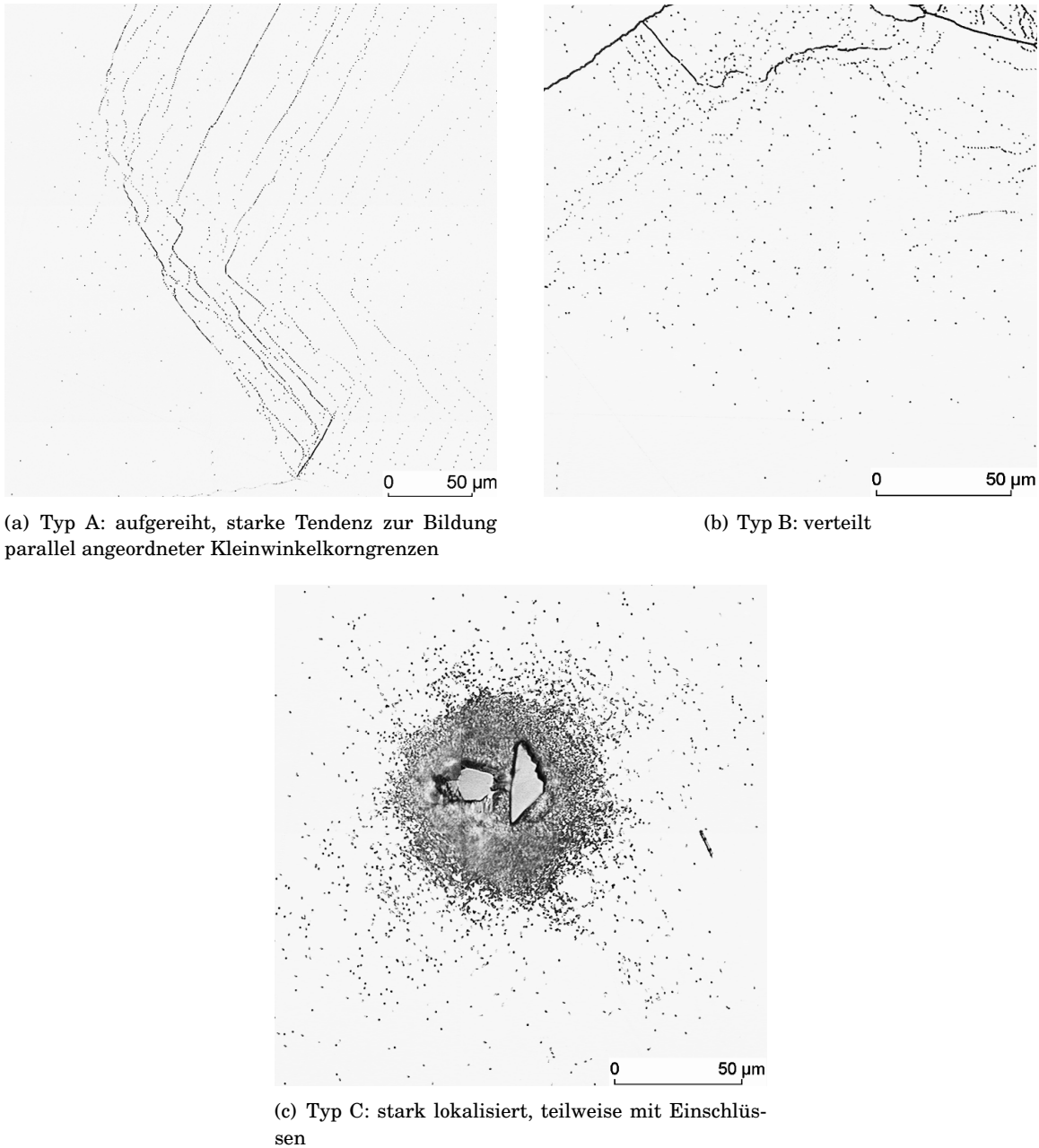


Abbildung 7.3: Ätzbilder verschiedener Versetzungsanordnungen von Proben nach 70 s Ätzdauer. Die dargestellten Regionen stammen aus den Waferproben (a) Cu_{83} , (b) Fe_{91} beziehungsweise Cu_{95} . Für Untersuchungen der Rekombinationsaktivität der Versetzungen wurden drei Kategorien gebildet.

setzungen und Korngrenzen zu finden. Zudem befinden sich oft größere Ausscheidungen im Zentrum, die leicht mit einem Lichtmikroskop beobachtet werden können. Zu stark lokalisierten Versetzungen werden auch linien- bis kreuzförmig angeordnete Versetzungen gezählt, die in der vorliegenden Arbeit nur im Cu-Block gefunden werden konnten. SEIBT et al. (1998) und MYERS et al. (2000) fanden, dass es sich bei derartigen Formationen um Anordnungen von Kupfersilizidausscheidungen und Versetzungen handelt.

7.2.2 Typische Versetzungsanordnungen

Abbildung 7.4 zeigt das zusammengesetzte Mikroskopiebild eines Probenausschnitts aus dem Kappenbereich des Fe-Blocks (Fe_{91}). Die angeätzten Versetzungen und Korngrenzen wurden für die Darstellung mittels Bildbearbeitung verstärkt hervorgehoben. Deutlich zu erkennen ist zudem die Tendenz der Versetzungen, sich in Linien anzuordnen (Typ A). Diese Tendenz ist im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen als zunehmend für steigende Blockhöhen gefunden worden. Einige Auswahlgebiete, für die ein Wert für die Rekombinationsstärke und eine Hintergrunddiffusionslänge bestimmt werden konnte, sind grafisch hervorgehoben und mit den Buchstaben A bis F gekennzeichnet. Die Rekombinationsstärke der Versetzungen erstreckt sich in einem Probenausschnitt von einigen Quadratmillimetern über einen großen Bereich, im gezeigten Beispiel über mehr als eine Größenordnung. Auch für Versetzungen in Anordnungen des Typs B wurden über Größenordnungen streuende Rekombinationsstärken in direkter Nachbarschaft gefunden (siehe Abschnitt 7.3.1).

Generell müssen verschiedenen Bedingungen erfüllt sein, um einen gültigen Wert ermitteln zu können. Zum einen müssen alle Versetzungen der betrachteten Versetzungsanordnung annähernd dieselbe Rekombinationsstärke besitzen. Zum anderen müssen die Werte der internen Quanteneffizienz und der Versetzungsdichte im Auswahlbereich einen gewissen Wertebereich überstreichen, um eine Korrelation durchführen zu können. Ist dies nicht der Fall streuen die Daten bei der Korrelation zu stark bis hin, dass nur noch eine Punktwolke gefunden wird. Der Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 3.6 näher erläutert. Für den größten Teil der vorhandenen Versetzungen war speziell diese Voraussetzung nicht gegeben. Somit konnten im Verhältnis zur untersuchten Fläche jeweils nur wenige Werte ermittelt werden.

Für verschiedene Kategorien von Versetzungen (siehe Abschnitt 7.2.1) wurden auf einer Probe jeweils bis zu 17 Werte bestimmt. Auch kleinere Stichprobenumfänge von beispielsweise sechs Werten sind in die Auswertung eingegangen. Für die beiden Randproben des Fe- und des Cu-Blocks in einer Blockhöhe von 83 % bis 86 % konnte jeweils nur ein Wert für Versetzungen in Anordnungen der Kategorie „verteilt“ gefunden werden. Anhang B enthält die Anzahl der Messwerte für alle untersuchten Probenausschnitte.

Aus den Zellen wurden jeweils zwei Proben untersucht, die sich nicht im Randbereich befanden und zudem deutlicher voneinander entfernt lagen. Bei keinem dieser Probenpaare konnten deutliche Unterschiede hinsichtlich der Rekombinationsstärken und der Hintergrunddiffusionslängen gefunden werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass die ermittelten Werte für die jeweilige Zelle repräsentativ sind. Die normierte Rekombinationsstärke und die Hintergrunddiffusionslänge wurden anschließend für weitere Solarzellenproben aus bis zu drei Blockhöhen zunächst für die typischen Versetzungsanordnungen der Typen A und B, im Anschluss auch für einige Anordnungen des Typs C (siehe Abschnitt 7.2.3) ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

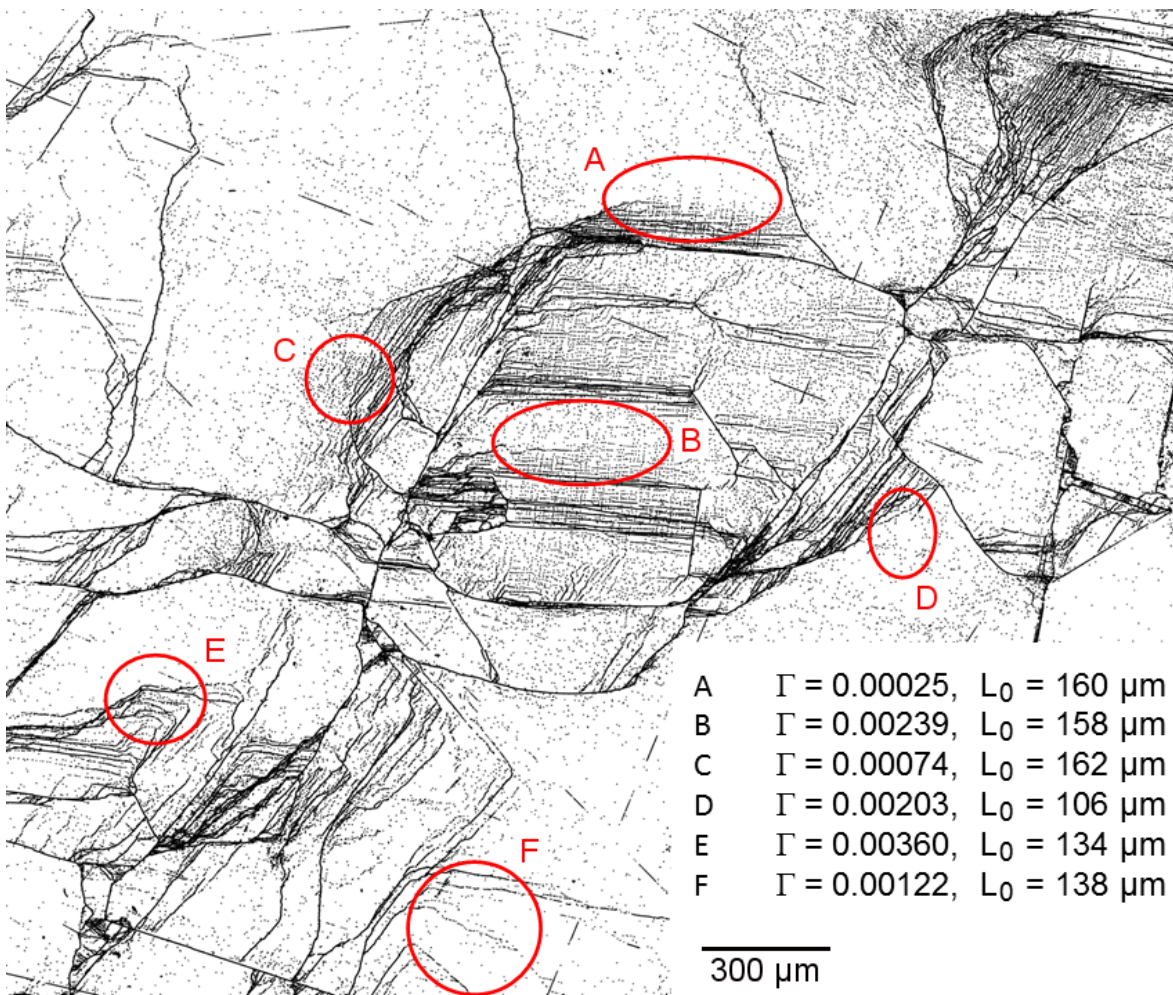


Abbildung 7.4: Typisches Untersuchungsgebiet auf prozessiertem Material aus der Kappen-region eines mit Eisen verunreinigten Blocks (Fe_{91} , siehe Kapitel 4). Es sind viele Versetzungsanordnungen des Typs A („aufgereiht“) zu sehen. Ähnliche Bilder liefern Proben aus den Kappenbereichen anderer Blöcke. Beispielhaft wurden einige Rekombinationsstärken und Hintergrunddiffusionslängen bestimmt.

Neben dem zu untersuchenden möglichen Einfluss von Kupfer und Eisen auf die Rekombinationsstärke von Versetzungen sind Interaktionseffekte mit weiteren Faktoren denkbar. Dazu zählen insbesondere die spezielle Anordnung der Versetzungen, sowie die ursprüngliche Lage des Probenausschnittes auf der Solarzelle (Mitte oder Randregion). Um die mögliche Wirkung dieser Faktoren bestmöglichst vom Einfluss der Metalle zu unterscheiden, wurden die Ergebnisse in Kategorien aufbereitet. Werte aus einem Messfleck, die in die Kategorie „RA“ aufgenommen worden sind, stammen beispielsweise aus der Randregion einer Zelle (siehe Abschnitt 5.3) und gehören nach obiger Klassifikation zum Typ A der Versetzungsanordnungen. Werte in der Kategorie „MB“ sind der Mittenregion der Zelle sowie dem Typ B der Versetzungsanordnungen zuzuordnen. Die ermittelten Werte für die Rekombinationsaktivität von Versetzungen in den Anordnungstypen A und B (siehe Abschnitt 7.2.1) jeweils aus drei Blockhöhen der untersuchten Blöcke sind in den Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7 in Form von Boxplots

gegenübergestellt. Extremwerte sind mit einem „+“ eingezeichnet und gelten als solche, wenn sie größer als $x_{0,75} + 1,5(x_{0,75} - x_{0,25})$ beziehungsweise kleiner als $x_{0,25} - 1,5(x_{0,75} - x_{0,25})$ sind. Dabei sind $x_{0,25}$ das 0,25-Quantil und $x_{0,75}$ das 0,75-Quantil der empirischen Verteilung. Einige Extremwerte, die zu den Zellen Cu₈₃, Cu₉₅ beziehungsweise Fe₈₃ gehören, liegen außerhalb des gewählten Messwertbereiches $0 \leq \Gamma \leq 0.0450$ und wurden gesondert in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Anzahl der ermittelten Messwerte für jede Kategorie findet sich in Anhang B.

Die typische geschätzte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der ermittelten Rekombinationsstärken für eine Kategorie ist rechtsschief, die Varianzen unterscheiden sich teilweise deutlich voneinander. Weitgehend unabhängig von der Kategorie und der Lage im Block sowie von der Art der Verunreinigung treten vereinzelt sehr hohe neben sehr niedrigen Werten auf. Es wurden Schwankungen von mehr als einer Größenordnung gefunden. Auf diesen Umstand wird in Abschnitt 7.3.1 eingegangen. Die Rekombinationsstärken wurden anhand der Mediane miteinander verglichen und folgende Aussagen wurden abgeleitet:

- Der Vergleich der Versetzungsanordnungen Typ A („aufgereiht“) mit Typ B („verteilt“) anhand des Medians der Rekombinationsstärken lässt keinen Trend erkennen. Es kann keine Aussage hinsichtlich möglicher Unterschiede zwischen den Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen in diesen Anordnungen getroffen werden.
- In der Blockmitte (48 % bis 55 %) tendiert die Rekombinationsstärke in Randregionen zu höheren Werten, sowohl bei Referenz- als auch bei vorsätzlich mit Metall verunreinigten Proben. In höheren Regionen kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden.
- In 83 % bis 86 % der Blockhöhe sind erhöhte Werte für den Cu-Block und den Fe-Block gefunden worden, nicht jedoch für die Referenz oder den FeCu-Block.
- Tendenziell sind auch die Rekombinationsstärken der Versetzungen in 95 % der Blockhöhe des Cu-Blocks höher.

Analog zur Rekombinationsstärke wurden die ermittelten Hintergrunddiffusionslängen analysiert und in Form von Boxplots aufbereitet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.8, 7.9 und 7.10 gezeigt.

Tabelle 7.1: Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen (Typen A und B) - Extremwerte, die nicht in den Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7 dargestellt sind.

Probe	Blockhöhe [%]	Mitte (M) / Rand (R)	Typ	Γ
Cu ₈₃	83,4	M	A	0,0510
Cu ₈₃	83,4	M	B	0,0650
Cu ₉₅	95,2	M	B	0,0520
Cu ₉₅	95,2	R	B	0,0500
Fe ₈₃	83,0	M	A	0,0550

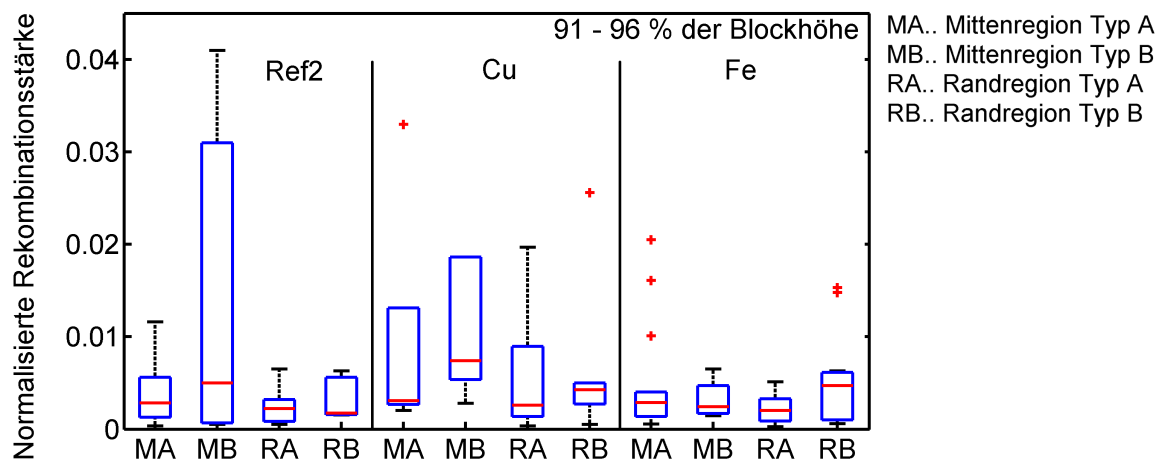


Abbildung 7.5: Normierte Rekombinationsstärken der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 91-96 % der Blockhöhe. Extremwerte sind mit einem „+“ eingezeichnet.

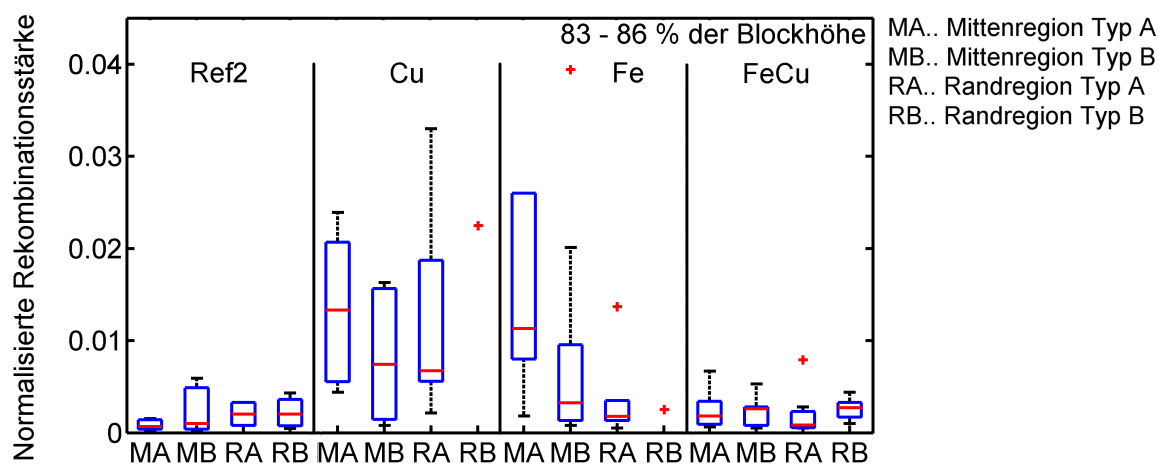


Abbildung 7.6: Normierte Rekombinationsstärken der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 83-86 % der Blockhöhe.

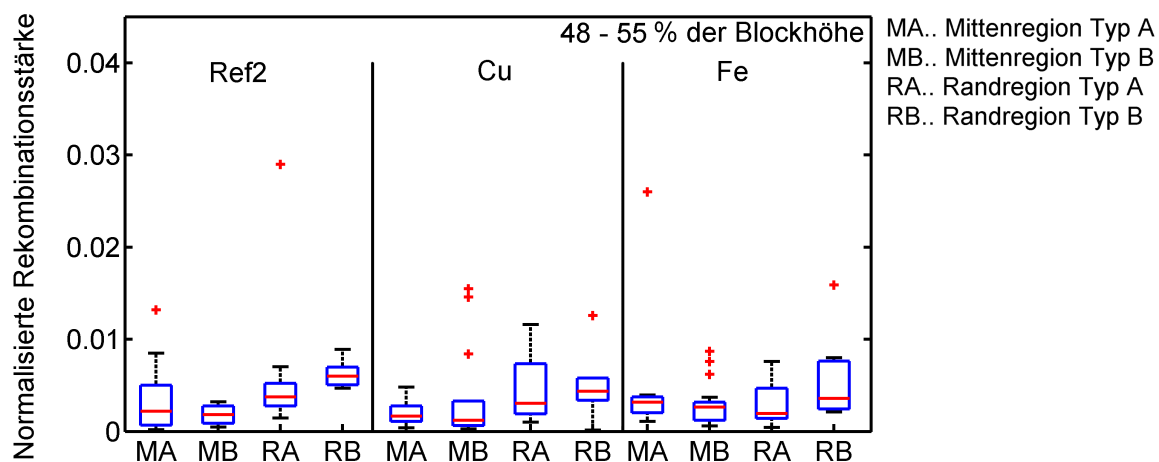


Abbildung 7.7: Normierte Rekombinationsstärken der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 48-55 % der Blockhöhe.

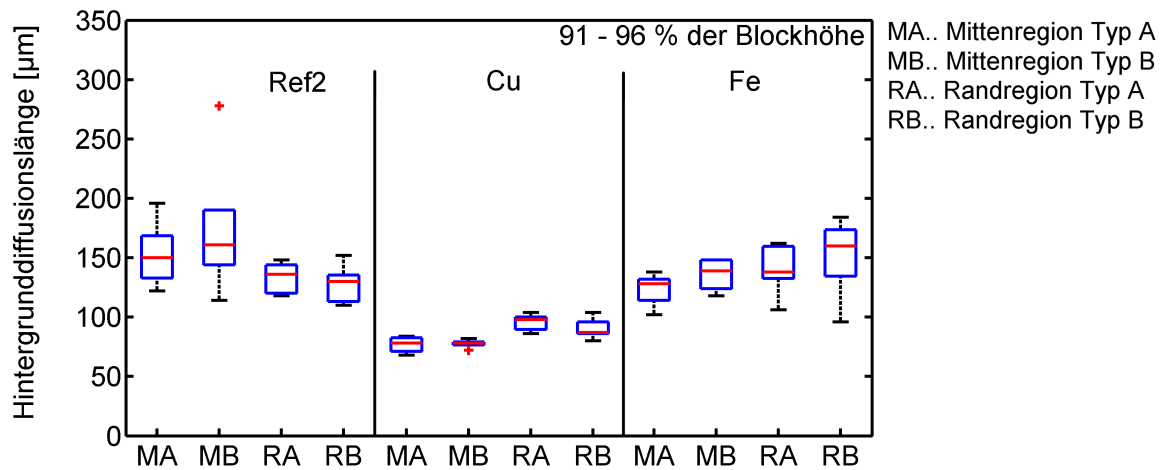


Abbildung 7.8: Hintergrunddiffusionslängen der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 91-96 % der Blockhöhe. Extremwerte sind mit einem „+“ eingezeichnet.

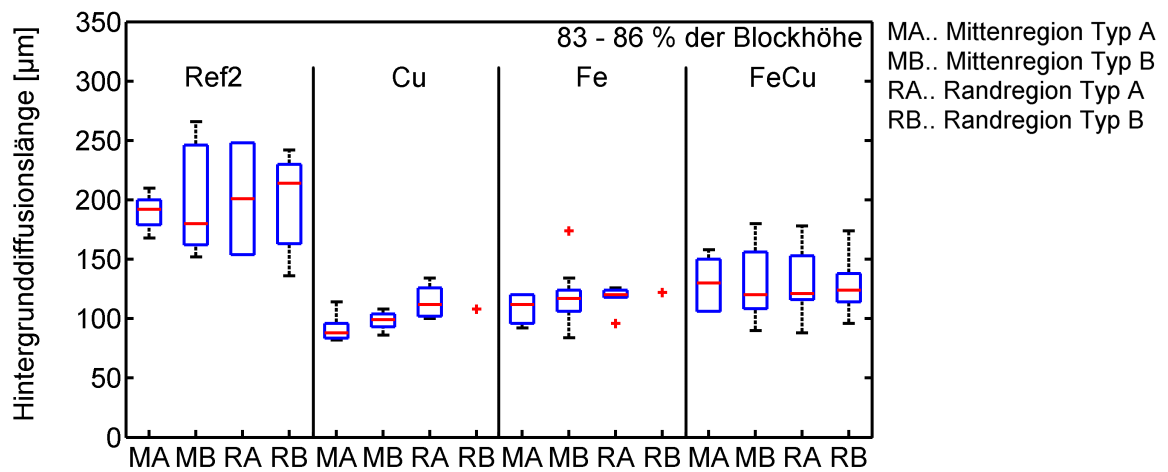


Abbildung 7.9: Hintergrunddiffusionslängen der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 83-86 % der Blockhöhe.

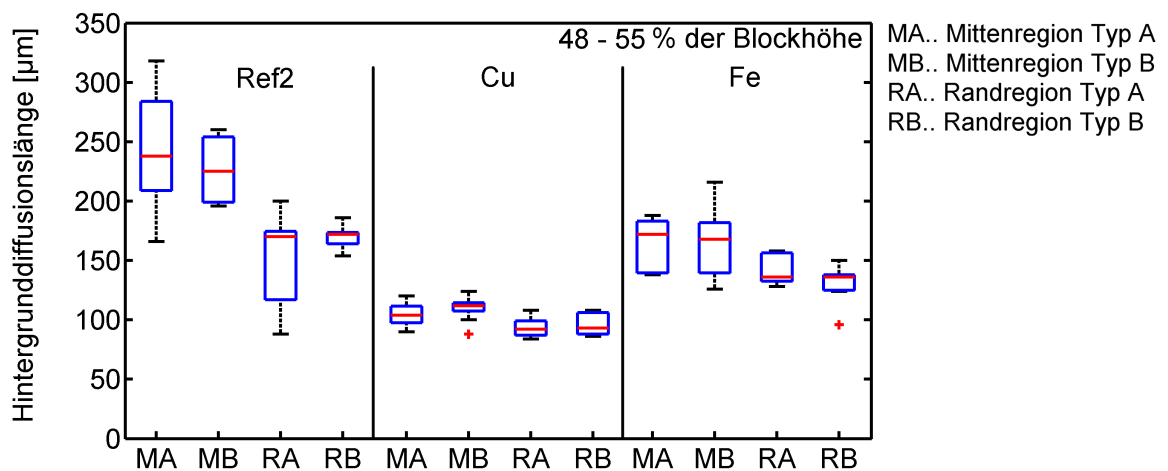


Abbildung 7.10: Hintergrunddiffusionslängen der Typen A („aufgereiht“) und B („verteilt“), 48-55 % der Blockhöhe.

Für die lokalen Hintergrunddiffusionslängen lassen sich folgende Aussagen zusammenfassen:

- Die ermittelten Werte sind für den Cu-Block insbesondere in der Höhe der Blockmitte sowie im Kappenbereich deutlich niedriger gegenüber der Referenz aber auch im Vergleich zu den Werten des Fe-Blocks.
- Die Hintergrunddiffusionslängen der Referenz sind im Blockmittenbereich und um 84 % der Blockhöhe am höchsten. Im Kappenbereich befinden sie sich auf dem selben Niveau bei 150 μm wie die des Fe-Blocks.
- Die Hintergrunddiffusionslängen des FeCu-Blocks in 83-86 % der Blockhöhe liegen annähernd auf dem Niveau der einfach verunreinigten Blöcke, die hier beide annähernd gleiche Werte aufweisen. Tendenziell sind sie eher höher.

Im Rahmen dieser lokalen Untersuchungen konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Rekombinationsstärke und Hintergrunddiffusionslänge festgestellt werden.

7.2.3 Versetzungen um Ausscheidungen

In den beiden mit Kupfer verunreinigten Blöcken wurden häufig Versetzungsanordnungen vom Typ C gefunden, die sich teilweise um eine Ausscheidung oder auch um ein Zentrum ohne Ausscheidung angeordnet haben (siehe Abbildung 7.3). Vergleichsweise wenige solcher Beispiele fanden sich dagegen im Fe-Block, im Referenzblock wurden in den untersuchten Gebieten keine Anordnungen dieser Kategorie gefunden. In Kapitel 6.1 konnte bereits gezeigt werden, dass es sich bei Ausscheidungen im Zentrum von Versetzungsanhäufungen um die Übergangsmetalle Kupfer und Eisen handeln kann, die unter Umständen gemeinsam ausscheiden. Unter dem Lichtmikroskop wurden häufig Löcher in Zentren solcher Versetzungsanhäufungen gefunden. Sehr wahrscheinlich stammen diese von Ausscheidungen, die sich bei der Oberflächenbehandlung der Proben herausgelöst hatten.

Mit wachsender Blockhöhe wurden tendenziell mehr Versetzungsanhäufungen vom Typ C gefunden. Insbesondere bei Betrachtung der Fälle, in denen eine oder mehrere Ausscheidungen im Zentrum beobachtet wurden, entspricht dieser Befund den Erwartungen, da die Konzentration der meisten Verunreinigungsatome mit steigender Blockhöhe zunimmt und aufgrund dessen die Wahrscheinlichkeit der Ausscheidungsbildung steigt.

Abbildungen 7.11 und 7.12 zeigen Beispiele von Versetzungsanhäufungen um Ausscheidungen im Cu-Block, wie sie typisch sind für den Cu-Block, nicht jedoch für den Fe- oder den Referenzblock. Im FeCu-Block konnten vereinzelt sternförmige Anordnungen wie in der Markierung „A“ in Abbildung 7.11 (a) gefunden werden. In der Markierung „B“ ist eine rautenförmige Anordnung zu erkennen. Eine solche spezielle Form der Anordnung von Versetzungen wurde gelegentlich im Cu-Block, nicht jedoch bei Proben aus anderen Blöcken beobachtet. In Abbildung 7.11 (b) ist das entsprechende Topogramm der internen Quanteneffizienz zum Mi-

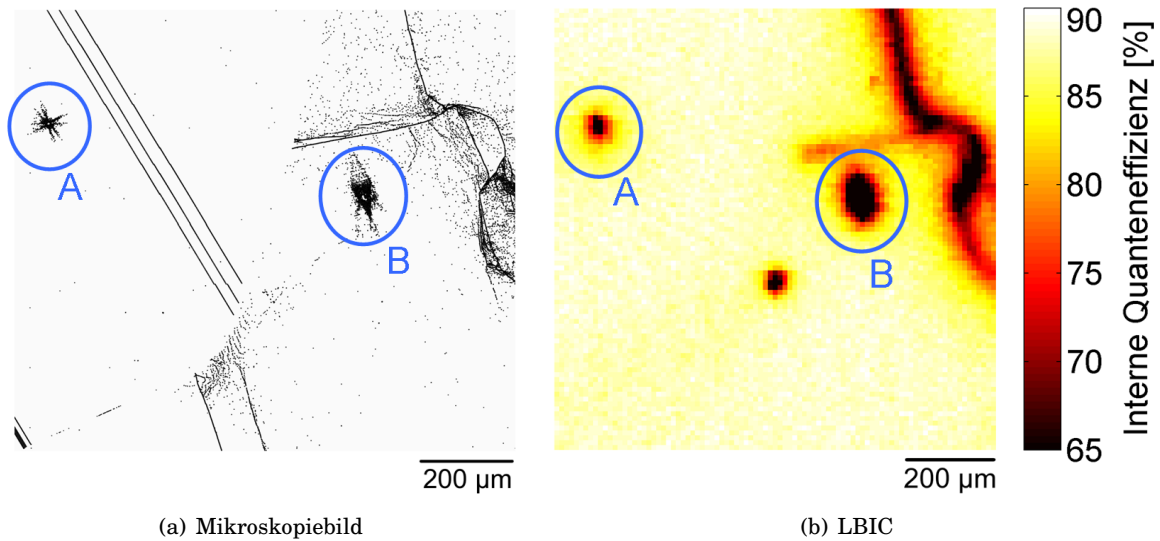


Abbildung 7.11: Stark lokalisierte, rekombinationsaktive Versetzungen im Cu-Block (Cu_{83}). (a) Zwei Versetzungsanordnungen sind im Mikroskopiebild hervorgehoben: „A“ sternförmige Anordnung, „B“ rautenförmige Anordnung. (b) Die markierten Versetzungsanordnungen sind rekombinationsaktiv: $\Gamma(\text{A}) = 0,024 \mu\text{m}$, $L(\text{A}) = 106 \mu\text{m}$, $\Gamma(\text{B}) = 0,0086$, $L(\text{B}) = 80 \mu\text{m}$.

roskopiebild (a) zu sehen. Beim Vergleich beider Bilder wird deutlich, dass die Gebiete um stark lokalisierte Versetzungen eine deutlich erhöhte Rekombinationsaktivität aufweisen. In der gezeigten Probe ist die interne Quanteneffizienz in den Gebieten „A“ und „B“ um mehr als 20 % reduziert, die normalisierte Rekombinationsstärke und die Hintergrunddiffusionslänge betragen $\Gamma(\text{A}) = 0,024 \mu\text{m}$, $L(\text{A}) = 106 \mu\text{m}$, $\Gamma(\text{B}) = 0,0086$ und $L(\text{B}) = 80 \mu\text{m}$.

Die rautenförmige Versetzungsanordnung in der Markierung „B“ in Abbildung 7.11 sowie zwei weitere Beispiele für Versetzungsanhäufungen sind in Abbildung 7.12 vergrößert dargestellt. Im Beispiel (a) Es lässt sich die Tendenz der Versetzungen beobachten, sich innerhalb der Versetzungsanordnung in Linien anzuordnen. In der Mitte befindet sich ein Loch, das ursprünglich von einer Ausscheidung stammen kann. Im Beispiel (b) handelt es sich um ein etwa $90 \mu\text{m}$ breites Gebiet, das mit kleineren Ausscheidungen und Versetzungen durchsetzt ist. Gebiete dieser Art wurden auch im Randgebiet der Zelle Cu_{55} aus der Blockmitte des Cu-Blocks gefunden, für die eine vergleichsweise geringe interne Quanteneffizienz gemessen wurde (siehe Abschnitt 5.3). Da Ausscheidungen in dieser Form nur in der Kappenregion beziehungsweise im Randbereich des Blocks beobachtet werden konnten wird angenommen, dass eine sehr hohe Konzentration an Verunreinigungen die Voraussetzung für deren Entstehung ist und selbst für stark verunreinigtes Material wie das vorliegende einen Sonderfall darstellt. Ein weiteres, eher typisches Beispiel für stark lokalisierte Versetzungen ist rechts im Bild (c) zu sehen. Auch hier befindet sich in der Mitte ein Loch, was von einer herausgefallenen Ausscheidung stammen kann.

Wie Abbildung 7.11 zeigt, können in Gebieten mit Typ C Versetzungen erhöhte Rekombinationsaktivitäten ermittelt werden. Bei der Interpretation muss allerdings bedacht werden, dass

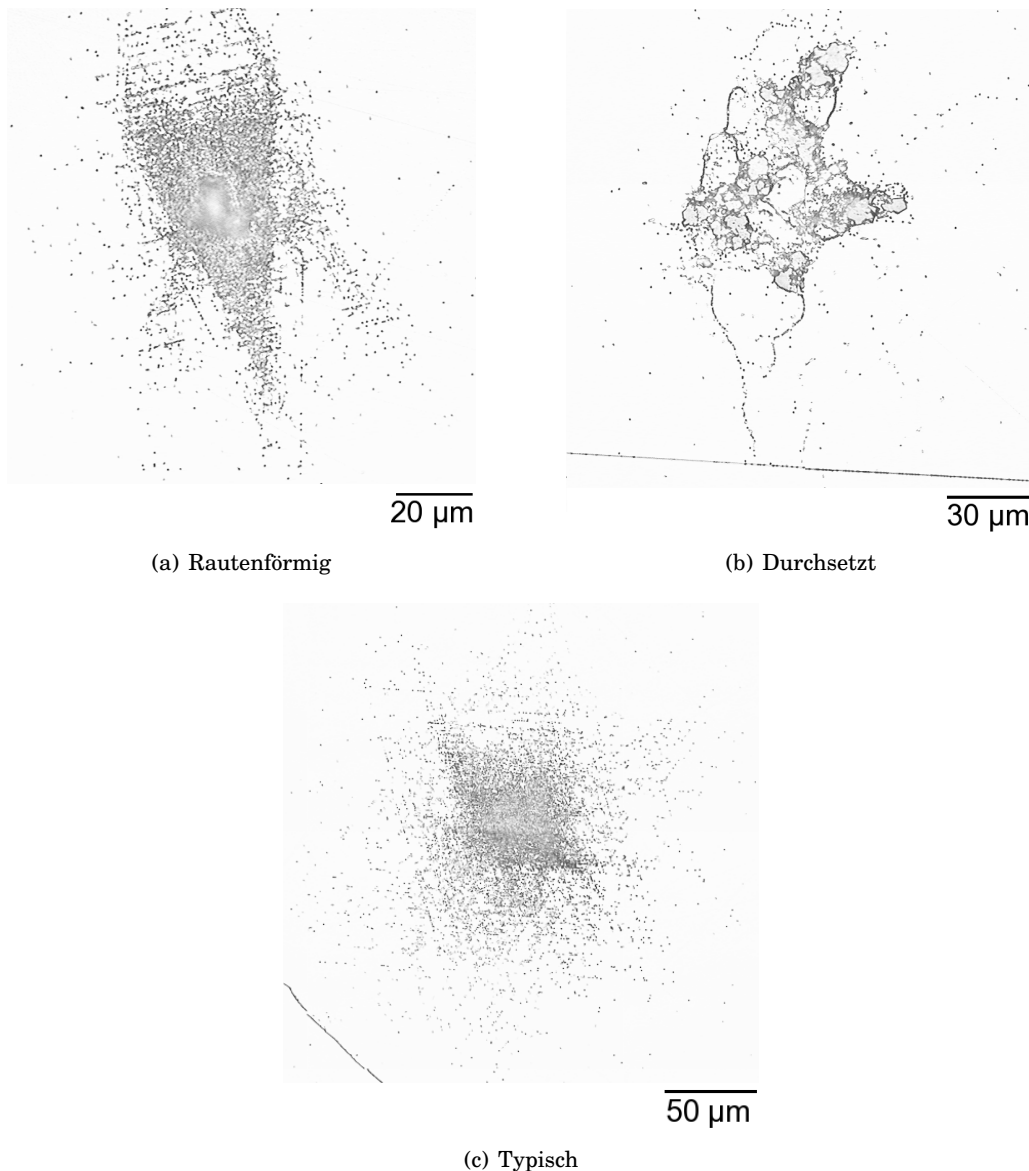


Abbildung 7.12: Lokalisierte Versetzungen um Ausscheidungen in der Kappenregion des Cu-Blocks (Cu_{95}). (a) Rautenförmige Anordnung mit Loch im Zentrum: Markierung „B“ in Abbildung 7.11 (b) Durchsetzt: Versetzungslinien und Einzelversetzungen in direkter Umgebung von Ausscheidungen (c) Sehr häufig vorkommende, oft kreisrunde Anhäufung.

auch eventuell vorhandene Ausscheidungen im Zentrum zur Erhöhung der Rekombinationsaktivität führen können, wie bereits in Abschnitt 7.1 deutlich wurde. Es ist also möglich, dass der reale Wert der Rekombinationsstärke der Versetzungen selbst durch die Anwesenheit von Ausscheidungen erhöht ist.

Um eine quantitative Aussage über die Wirkung von Versetzungen mit beziehungsweise um Ausscheidungen (Typ C) treffen zu können wurde die normalisierte Rekombinationsstärke als Maß für die Rekombinationsaktivität mit der Hintergrunddiffusionslänge korreliert. Es wurden hierfür die Daten aus 83 % der Blockhöhe sowie in der Kappenregion des Cu-Block verwendet. Die Korrelation ist im Streudiagramm in Abbildung 7.13 dargestellt. Ein weiterer

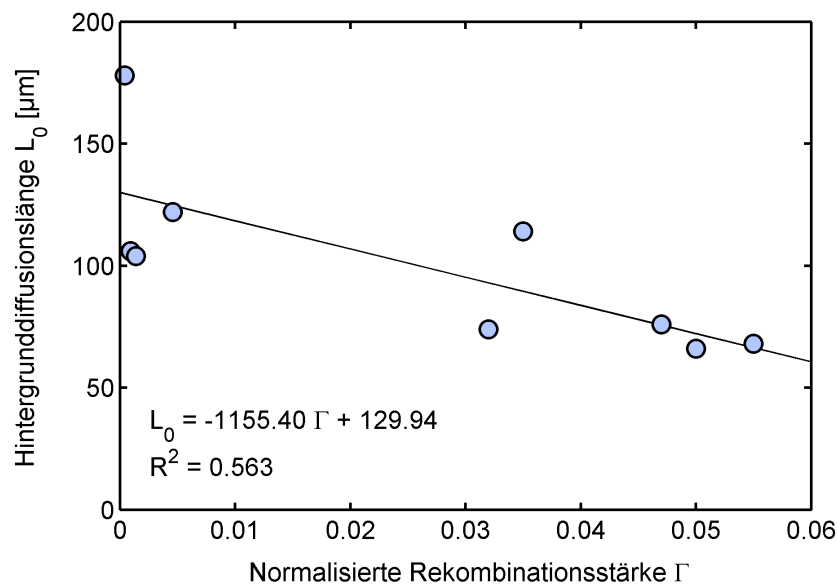


Abbildung 7.13: Zusammenhang zwischen Hintergrunddiffusionslänge und Rekombinationsstärke stark lokalisierter Versetzungen (Versetzungsanordnungen Typ C) im Cu-Block und Fe-Block.

Wert stammt aus der Blockmitte des Fe-Blocks ($\text{Fe}_{54}(0,0004;178)$). Im Gegensatz zu den Typen A und B, deutet sich hier ein Trend an, bei dem ein negativer Zusammenhang zwischen Rekombinationsstärke und Hintergrunddiffusionslänge besteht. Die Rekombinationsstärken für den Typ C streuen über mehr als eine Größenordnung unabhängig von ihrer Höhenlage im Block. Größenmäßig ordnen sie sich in die Ergebnisse für Versetzungsanordnungen der Typen A und B ein. Es deutet sich an, dass für diese spezielle Anordnung der Versetzungen keine Unterschiede zu anderen Formen zu finden sind. Die Rekombinationsstärken und Hintergrunddiffusionslängen von Versetzungsanordnungen des Typs C sind in Anhang C aufgelistet.

7.3 Einfluss der lokalen Versetzungsdichte

Mit den im vorangegangenen Abschnitt 7.2.2 vorgestellten Werten der normalisierten Rekombinationsstärken für Versetzungsanordnungen der Typen A und B wurde die Hypothese untersucht, dass die Rekombinationsstärke der Versetzungen von der lokalen Versetzungsdichte beeinflusst wird. Überlegungen zufolge führt eine größere Anzahl von Versetzungen zur verstärkten Entleerung des umgebenen Siliciums. Erste Ergebnisse zu Simulationen zur räumlichen Verteilung von metallischen Fremdatomen und der Entleerung des Volumens von Fremdatomen wurden von MÖLLER et al. (2011) publiziert. Danach findet die Entleerung des Volumens erst bei Temperaturen unterhalb von 650 °C statt und ist abhängig von der Art der Verunreinigung. Die Ansammlung von Fremdatomen an Versetzungen und Korngrenzen ist

jedoch auch auf das Angebot in der Umgebung beschränkt, das wiederum von der Gasamtkonzentration abhängen muss. Es wird davon ausgegangen, dass hauptsächlich zwei Arten von Wechselwirkungen eintreten können:

- Das Vorhandensein (einer größeren Zahl) von Versetzungen hat einen Einfluss auf die Ausscheidungsbildung von Fremdatomen. Ergebnisse hierzu wurden bereits in Kapitel 6 diskutiert.
- Die Versetzungen konkurrieren untereinander (und mit Korngrenzen) um die vorhandenen Fremdatome, was im Falle hoher Versetzungsdichte zur Erniedrigung der Rekombinationsstärke der Versetzungen führt.

Am Beispiel von industriell gefertigten multikristallinen Solarzellen, wie sie standardmäßig vertrieben werden, wurde der Effekt der verringerten Rekombinationsstärke für höhere Versetzungsdichten bereits von KADEN et al. (2009) beschrieben. An handelsüblichen Industriezellen konnte die Tendenz gefunden werden, dass die Versetzungen in Regionen mit höherer mittlerer Versetzungsdichte schwächer rekombinationsaktiv sind. Neue, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen beziehen eine große Anzahl von Daten ein. Die Untersuchungen wurden an den in Kapitel 4 beschriebenen, teilweise stark verunreinigten Modellmaterialien durchgeführt. Insbesondere sollen die hier vorgestellten Ergebnisse die Fragen klären, ob sich der genannte Effekt auch bei den gefertigten Solarzellen der stark mit Metallen verunreinigten Siliciumblöcke feststellen lässt und ob die Metalle möglicherweise sogar einen Einfluss auf diesen Effekt haben.

7.3.1 Versetzungsdichte und Rekombinationsstärke

Abbildung 7.14 zeigt die Ergebnisse der Korrelationen der internen Quanteneffizienz mit der lokalen Versetzungsdichte zweier nahe beieinander liegender Versetzungsanordnungen auf einer Probe aus der Kappenregion des Fe-Blocks (Fe_{91}). Die Auswahlgebiete weisen eine unterschiedliche mittlere Versetzungsdichte auf, was auch durch die Verschiebung der angepassten Donolato-Rinio-Kurve nach rechts im Falle der höheren Versetzungsdichten deutlich wird. Der ermittelte Wert für die Rekombinationsstärke der Versetzungen ist für die um das 3,4-fach kleinere Versetzungsdichte um eine ganze Größenordnung höher.

Ähnliche Beispiele konnten in den meisten der untersuchten Proben gefunden werden. Es ist somit denkbar, dass die lokale Versetzungsdichte ursächlich die Rekombinationsstärke der Versetzungen beeinflusst. Unter der Annahme es steht lokal ein begrenzter Vorrat an Verunreinigungsatomen zur Verfügung, verteilen sich diese auf die Versetzungen und erhöhen in entsprechendem Maße deren Rekombinationsaktivität. Höhere Versetzungsdichten bewirken in diesem Fall einen geringeren Beitrag der Versetzungsanordnungen beziehungsweise einzelner Versetzungen zur Rekombinationsaktivität.

Um zu überprüfen, ob sich diesbezüglich Unterschiede zwischen den untersuchten Modellmaterialien bestimmen lassen wurden für Proben des Cu-Blocks, des Fe-Blocks, des FeCu-Blocks sowie der Referenz 2 Regressionen der logarithmierten Werte der normalisierten Rekombinationsstärke auf die logarithmierten Mediane der entsprechenden Versetzungsdichten durchgeführt. Ein Beispiel für eine Regression ist in Abbildung 7.15 abgebildet (Cu₈₃, Mitte).

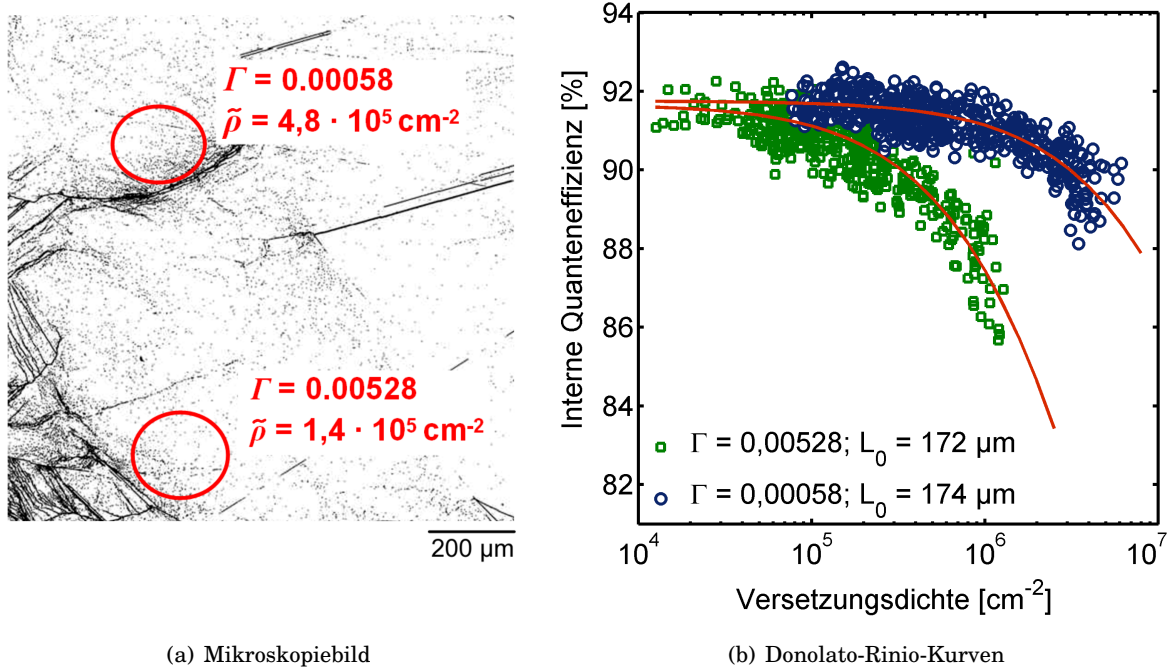


Abbildung 7.14: Versetzungsdichte und normalisierte Rekombinationsstärke von Versetzungen bei annähernd gleicher Hintergrunddiffusionslänge am Beispiel einer Probe aus dem Fe-Block (Fe₉₁). (b) Donolato-Rinio-Kurven für die Auswahlregionen in (a).

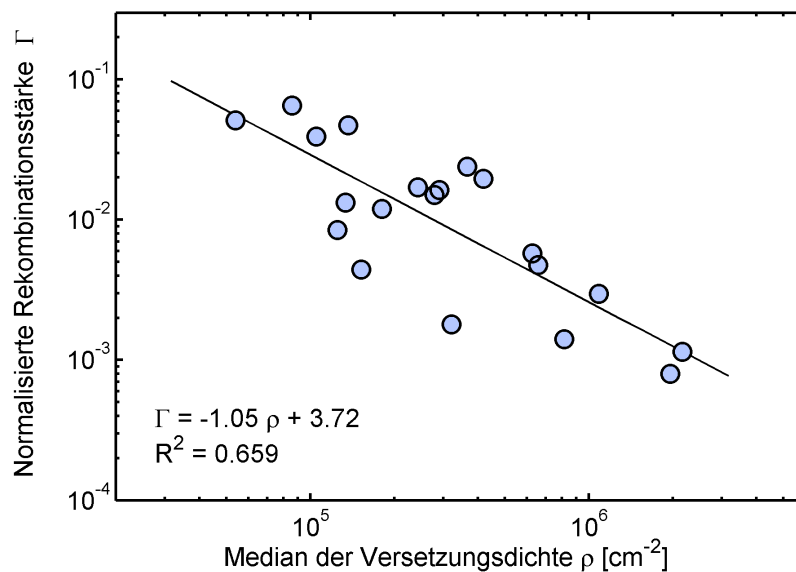


Abbildung 7.15: Regression der logarithmierten Rekombinationsstärke auf die logarithmierten Mediane der Versetzungsdichte (Probe aus Cu₈₃, Mitte).

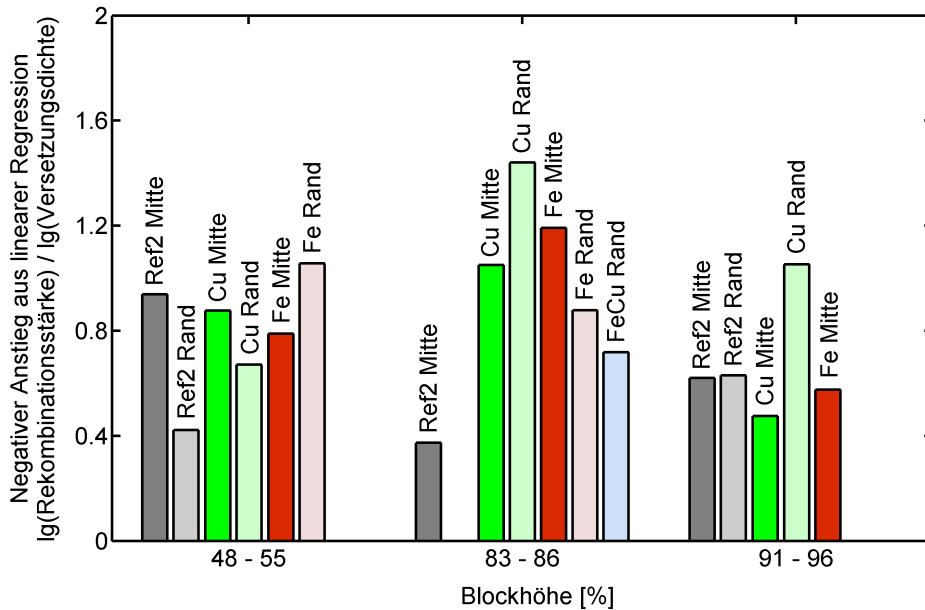


Abbildung 7.16: Einfluss der Versetzungsdichte auf die normalisierte Rekombinationsstärke von Zellen aus stark mit Metallen verunreinigten Blöcken. Es wurde jeweils eine Regression der logarithmierten Werte der Rekombinationsstärke auf die logarithmierten Werte der Versetzungsdichte durchgeführt.

Die Ergebnisse der Regressionen wurden neben der Blockhöhe auch nach Mitten- und Randregion getrennt betrachtet. Insgesamt wurde ein schwacher, jedoch deutlicher Trend gefunden, der die oben dargestellte Hypothese bestätigt. Die Rekombinationsstärken hängen von den mittleren Versetzungsdichten der Versetzungsanordnungen ab. Höhere Versetzungsdichten führen sowohl bei der Referenz als auch beim Metall verunreinigten Material zur Verringerung der Rekombinationsstärke von Versetzungen innerhalb von Versetzungsanordnungen. Abbildung 7.16 verdeutlicht dies anhand der negativen Anstiegswerte der ermittelten Regressionsgeraden. Der Zusammenhang ist sowohl für die stark verunreinigten Proben als auch für die Proben aus der Referenz 2 vorhanden. Tendenziell lässt sich ein stärkerer Zusammenhang in den Randregionen im Blockmitten- und Kappenbereich des Kupferblocks erkennen.

Für einige wenige Proben konnte kein Zusammenhang ermittelt werden. Auch die als gültig erklärten Regressionen weisen teilweise eine sehr große Streuung auf. Für die dargestellten Ergebnisse wurden Bestimmtheitsmaße der linearen Regression zwischen 0,2050 (Kappenregion Referenz 2, Mitte) und 0,7969 (Mittenregion, Cu-Block, Rand) ermittelt. Die starken Streuungen spiegeln den erwarteten Effekt wieder, dass die Rekombinationsstärke neben der Versetzungsdichte von weiteren Faktoren stark beeinflusst wird. Insbesondere wird von einem starken Einfluss der Dekoration mit (metallischen) Verunreinigungen ausgegangen.

Ein Vergleich der Blöcke untereinander sowie der Rand- und Mittenregionen lässt keine eindeutigen Aussagen zu. Tendenziell ist der Zusammenhang zwischen Rekombinationsstärke und Versetzungsdichte stärker in der Blockhöhe zwischen 83 % und 86 %, jedoch nur für die Proben aus den stark verunreinigten Blöcken, nicht für die Referenz.

7.3.2 Versetzungsdichte und Hintergrunddiffusionslänge

Die Hintergrunddiffusionslänge L_0 , die ein Qualitätsparameter für das versetzungsfreie Material darstellt, sollte für eine Blockhöhe konstant sein wenn angenommen wird, dass sie lediglich von der Konzentration von Fremdatomen abhängt. Bei Betrachtung von L_0 auf sehr kleinem Längenmaßstab findet sich jedoch stets eine gewisse Spannweite für die Hintergrunddiffusionslänge. Aus den Untersuchungen aus Abschnitt 7.2.2 wurden beispielsweise für die Referenzprobe in 83,4 % der Blockhöhe Hintergrunddiffusionslängen von $152 \leq L_0 \leq 266 \mu\text{m}$ gefunden. Die Hintergrunddiffusionslängen der Solarzellenprobe derselben Blockhöhe aus dem Cu-Block variierten im Bereich $82 \leq L_0 \leq 134 \mu\text{m}$ (siehe auch Abschnitt 7.2.2).

Als möglicher mitverursachender Einflussfaktor kommt die lokal inhomogene Verteilung der Fremdatome in Betracht. Die Verteilung ist von den lokalen Umgebungsbedingungen abhängig, die im multikristallinen Silicium sehr variieren. Ein Zusammenhang der Verteilung der Fremdatome mit dem Vorhandensein von Versetzungen beziehungsweise Korngrenzen als Wirkfaktor für die inhomogene Verteilung der Fremdatome angenommen werden, wie Kapitel 6 gezeigt worden ist. Schließlich ist es auch noch denkbar, dass die Kornorientierung einen Beitrag zur Anreicherung der Metalle im Korn liefert.

Die Annahme eines möglichen Zusammenhangs zwischen der Hintergrunddiffusionslänge und der Versetzungsdichte konnte anhand der Daten nicht gestützt werden.

7.4 Flächenhafte Betrachtungen

Ein Großteil der Versetzungen ist nicht rekombinationsaktiv, was in allen untersuchten Proben am fehlenden Kontrast in den LBIC-Topogrammen festgestellt werden konnte. Dieses Phänomen wurde unabhängig von der laterale Anordnung der Versetzungen beobachtet und kann somit nicht allein mit der Anordnung der Versetzungen erklärt werden (zu Versetzungsanordnungen siehe Abschnitt 7.2.1). Als Ursache kommt die geringere Anreicherung von Verunreinigungsatomen an die Versetzungen in Betracht. ZIERER (2014) fand dreifach erhöhte Eisenkonzentrationen in Versetzungsclustern, die die Ladungsträgerlebensdauer reduzieren, neben vergleichbaren Versetzungsclustern, die sich in der Eisenkonzentration und der Ladungsträgerlebensdauer nicht von der Umgebung unterscheiden. Der Einfluss der Art der Versetzungsanordnung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Tendenziell finden sich unter den Versetzungsanordnungen, die keine erhöhte Rekombinationsaktivität aufweisen, häufiger jene des Typs A („aufgereiht“) als Typ B oder Typ C. Allerdings sind Versetzungsanordnungen des Typs A vergleichsweise auffällig und werden unter Umständen leichter identifiziert. Eine Region mit vielen Versetzungen und geringem Kontrast der IQE ist beispielhaft für eine Probe aus dem Cu-Block in Abbildung 7.17 dargestellt (markierter Bereich). Die betrachteten Versetzungen verringern die interne Quanteneffizienz im Probenausschnitt nicht.

Es kann nun die Fragen gestellt werden, welcher Anteil der Versetzungen in den verschiedenen Modellmaterialien überhaupt einen Einfluss auf die Diffusionslänge der Ladungsträger hat und inwieweit sich die Modellmaterialien, bei denen teilweise Metalle zur Schmelze zugegeben wurden, hinsichtlich des Anteils aktiver Versetzungen unterscheiden. Die Fragestellungen zielen auf die Überlegungen ab, nach denen Versetzungen als Getterzentren wirken, damit das Volumen von Verunreinigungen reinigen und in gewisser Weise somit auch einen positiven Effekt auf die Diffusionslänge im betrachteten Gebiet haben können. Es wird erwartet, dass für stärker verunreinigtes Material die Anzahl der „aktivierten“ Versetzungen steigt und oder sich die Rekombinationsaktivität der Versetzungen erhöht. Ergebnisse zu letzterer Hypothese sind bereits in den Abschnitten 7.2.2 und 7.2.3 besprochen worden. Ausgangsbasis für die Untersuchungen zum Anteil aktiver Versetzungen bildeten dieselben Proben.

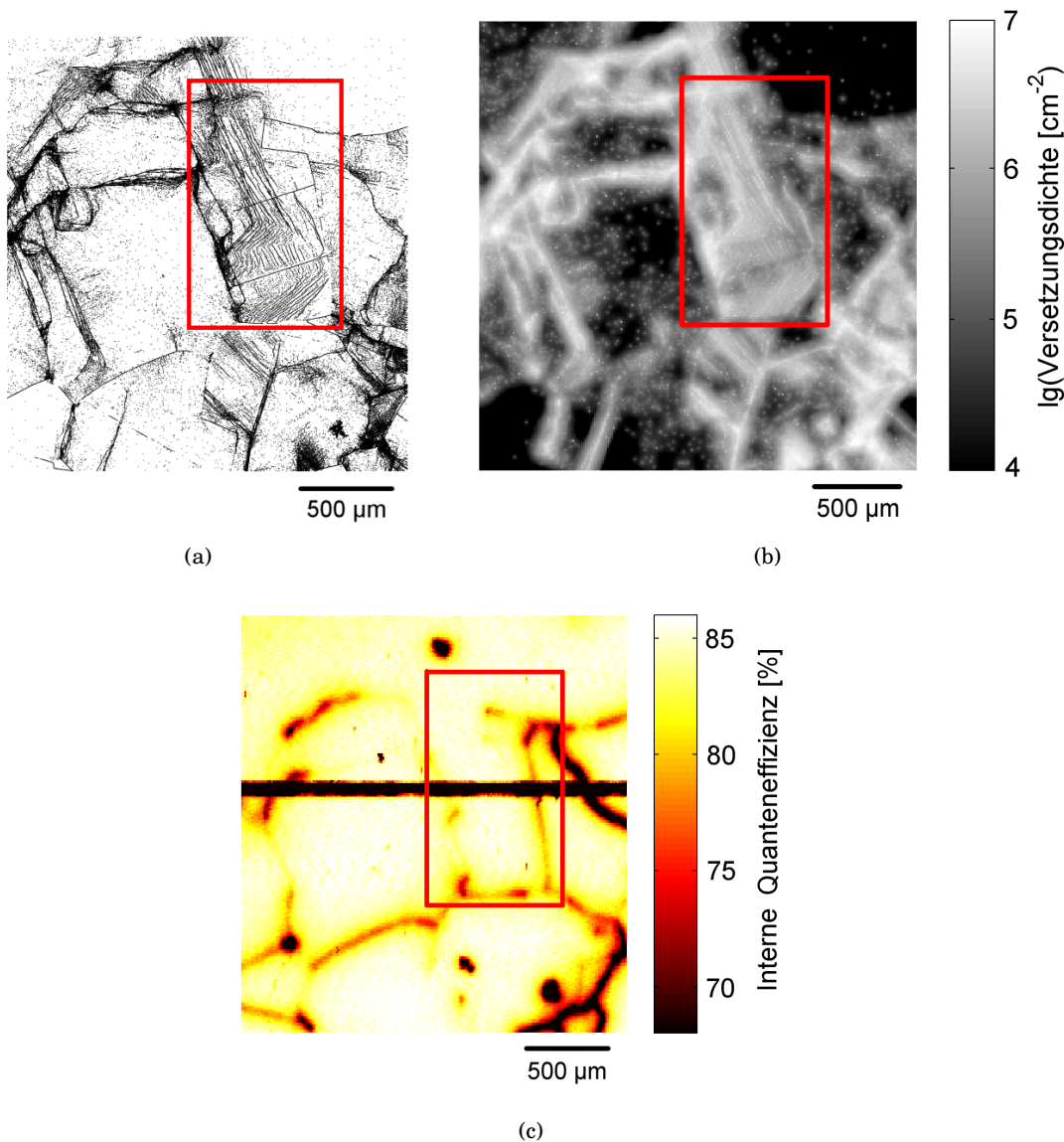


Abbildung 7.17: Inaktive Versetzungen in der Kappenregion des Cu-Blocks (Cu₉₅). (a) Mikroskopiebild (b) Versetzungsdichtebild (c) Interne Quanteneffizienz.

7.4.1 Flächenhafte Darstellung der Rekombinationsaktivität von Versetzungen

Gleichung 2.14 beschreibt den Zusammenhang von Diffusionslänge und Versetzungsdichte mit zwei freien Parametern: die Rekombinationsstärke der Versetzungen und die Hintergrunddiffusionslänge L_0 . L_0 ist hierbei als diejenige Diffusionslänge zu verstehen, die abseits von Versetzungen und Korngrenzen ermittelt werden kann. Für die untersuchten Probenbereiche wurden die maximalen $L_{0,max}$ an den Orten mit der maximalen IQE abseits von Versetzungen und Korngrenzen bestimmt. Wird L_0 als konstant für den Probenausschnitt angenommen, reduziert sich die Anzahl der freien Parameter in Gleichung 2.14 auf nur einen, welcher sich über den beschriebenen Zusammenhang für jeden Punkt des Auswahlbereiches ermitteln und schließlich als Karte darstellen lässt. Ein solches *Gammatopogramm* ist rechts in Abbildung 7.18 beispielhaft für einen Probenausschnitt aus dem Kappenbereich des Fe-Blocks gezeigt (Fe_{91}). Zur Berechnung des Gammatopogramms wurde die vorher im Auswahlbereich bestimmte maximale Hintergrunddiffusionslänge, in gezeigten Beispiel $L_{0,max} = 148 \mu\text{m}$, verwendet. Die Bereiche um die Gridfinger der Solarzelle, deren IQE-Werte für das Gebiet ebenfalls in die Berechnung des Gammatopogramms eingingen, wurden zur Bestimmung des Anteils der rekombinationsaktiven Versetzungen (nachfolgend erläutert) nicht berücksichtigt und sind in den Bildern als horizontale, schwarze Streifen zu erkennen. In die Rechnungen geht ebenfalls das zugehörige, links im Bild dargestellte Versetzungsdichtetopogramm ein. Beim Vergleich beider Topogramme ist deutlich zu erkennen, dass sich die Rekombinationsaktivitäten der Versetzungen auch in direkter Nachbarschaft deutlich voneinander unterscheiden können.

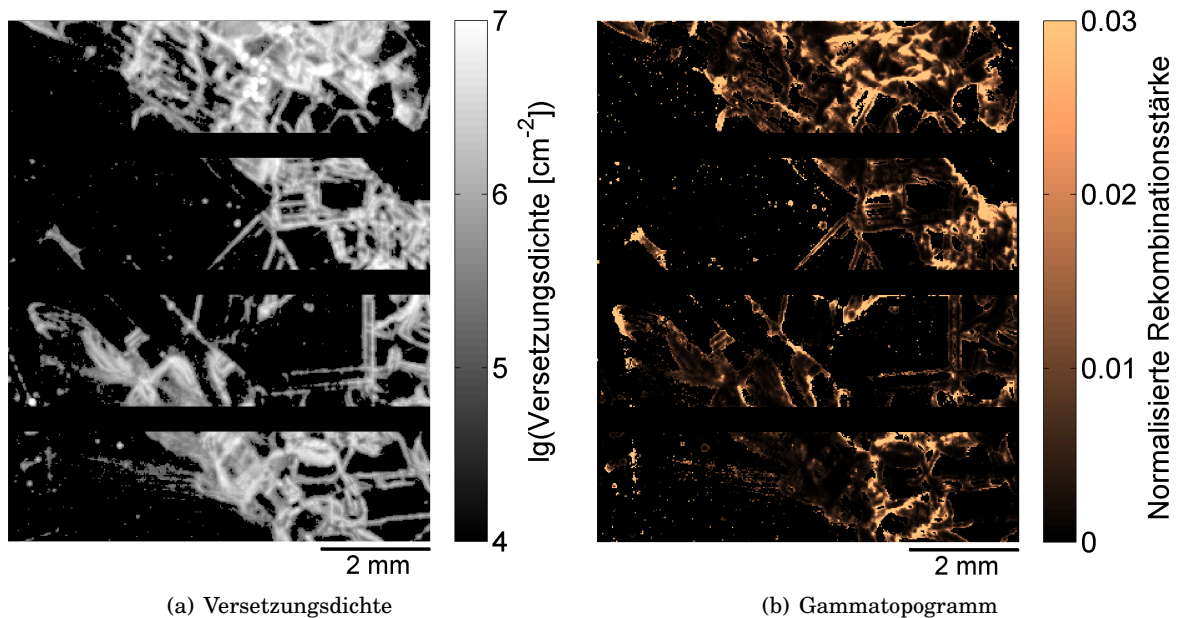


Abbildung 7.18: Gammatopogramm (b) eines Probenausschnitts aus dem Kappenbereich des Fe-Blocks (Fe_{91}) welches aus nebenstehendem Versetzungsdichtetopogramm (a) und der maximalen ermittelten Hintergrunddiffusionslänge $L_{0,max} = 148 \mu\text{m}$ berechnet wurde. Die Bereiche um die Gridfinger sind geschwärzt.

7.4.2 Flächenanteile rekombinationsaktiver Versetzungen

Im Anschluss an die Berechnung des Gammatopogramms wurde aus diesen Daten nun der Anteil der rekombinationsaktiven Versetzungen am Gesamtinventar, bezogen auf die Fläche für den jeweiligen Probenausschnitt ermittelt. Bei einer gewählten Hintergrunddiffusionslänge kann für jede Rekombinationsstärke ein Flächenanteil aktiver Versetzungen bestimmt werden. Dieser Anteil ist als Flächenanteil zu verstehen, den die rekombinationsaktiven Versetzungen bei gegebenem L_0 einnehmen. In die Berechnung wurden alle Orte einbezogen an denen die Versetzungsdichte $\rho = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ oder größer war. Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Überlegung, dass die Reinigungswirkung durch die Versetzungen abhängig ist von der Art und der Menge der vorhandenen Verunreinigungen.

Abbildung 7.19 zeigt die kumulierten Häufigkeitsverteilungen der Flächenanteile aktiver Versetzungen für die in Abbildung 7.18 dargestellte Probe sowie für eine weitere Probe aus dem Referenzblock (Ref₉₆) in Abhängigkeit von der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen. Der Anteil aktiver Versetzungen steigt am stärksten im Bereich der Rekombinationsstärken bis etwa 0,01. Erwartungsgemäß wird der Anteil größer für höhere Hintergrunddiffusionslängen, da das Volumen in diesem Fall besser gereinigt werden muss. Eine stärkere Reinigung würde demnach mit der Erhöhung des Anteils rekombinationsaktiver Versetzungen einhergehen. Das lässt sich leicht nachvollziehen, wenn man in Abbildung 7.19 beispielsweise die Kurven für die Referenzprobe bei $L_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $L_0 = 150 \text{ }\mu\text{m}$ und $L_{0,max} = 246 \text{ }\mu\text{m}$ vergleicht. Andersherum würde bei einer stärkeren Verunreinigung des Materials die Hintergrunddiffusionslänge sinken, wenn in etwa derselbe Anteil der Versetzungen aktiv ist. Allerdings muss dann vorausgesetzt werden, dass beim stark verunreinigten Material die Rekombinationsaktivitäten vergleichbarer Versetzungen in vergleichbaren Anordnungen nicht

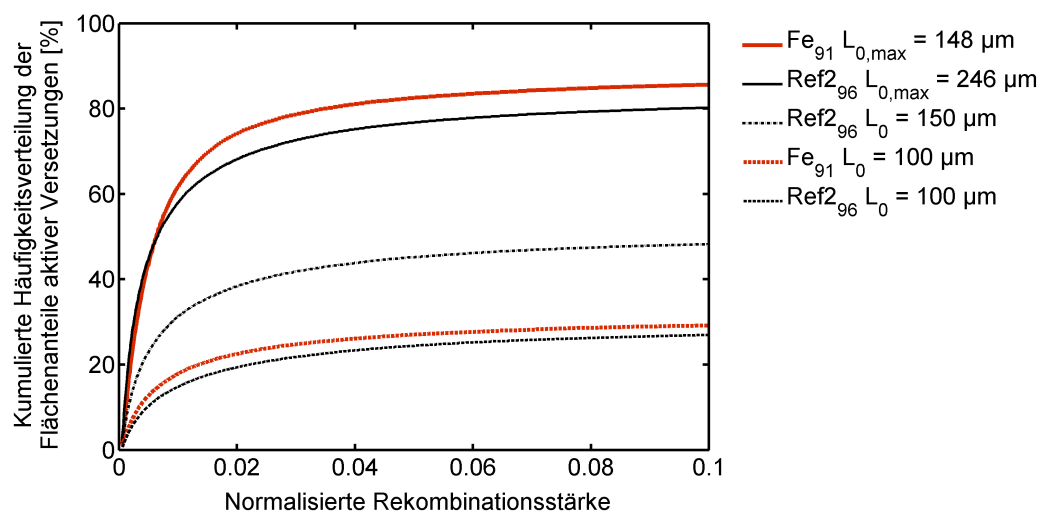


Abbildung 7.19: Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Flächenanteile aktiver Versetzungen für eine Kappenprobe aus dem Fe-Block sowie für eine Kappenprobe aus dem Referenzblock in Abhängigkeit von der normalisierten Rekombinationsstärke Γ .

geringer sind. Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2.2 kann diese Voraussetzung zunächst als erfüllt betrachtet werden.

$L_{0,max}$ ist bei der stark mit Eisen verunreinigten Probe aus Abbildung 7.19 um etwa 100 μm geringer als bei der Referenzprobe. Die kumulierten Anteile aktiver Versetzungen liegen im selben Größenbereich bis maximal 80 % beziehungsweise 90 % und übersteigen die der Referenzprobe für $\Gamma \geq 0,006$ trotz geringerer maximaler Hintergrunddiffusionslänge. Das heißt, trotz geringerer maximaler Hintergrunddiffusionslänge ist der Anteil aktiver Versetzungen größer. Der Befund lässt sich auch auf Proben aus dem Cu-Block und auf andere Blockhöhen übertragen. Abbildung 7.20 demonstriert dies für eine Referenzprobe, eine Probe aus dem Fe-Block sowie eine Probe aus dem Cu-Block, jeweils aus der Blockmitte. Es wurde jeweils diejenige Häufigkeitsverteilung dargestellt, die zur Probe mit der höchsten gefundenen maximalen Hintergrunddiffusionslänge gehört (siehe Anhang D). Vereinzelt lassen sich auch Häufigkeitsverteilungen finden, die geringere Anteile aktiver Versetzungen verglichen mit denen einer entsprechenden Referenzprobe aufweisen. In solchen Fällen ist jedoch die maximale Hintergrunddiffusionslänge deutlich geringer. Damit kann die Annahme, dass bei stärkerer Verunreinigung des Materials der Anteil der aktiven Versetzungen steigt, bestätigt werden. Auch die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 7.20 deuten darauf hin, dass der Gesamtanteil der rekombinationsaktiven Versetzungen im Bereich um 80 % liegt.

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, inwieweit sich diese Gesamtanteile für Metall verunreinigte Proben von denen der Referenzproben unterscheiden. Dafür wurde der Anteil aktiver Versetzungen für alle untersuchten Probenausschnitte bei der jeweils bestimmten maximalen Hintergrunddiffusionslänge ermittelt. Die bestimmten Hintergrunddiffusionslängen sind in Abhängigkeit von der Blockhöhe in Abbildung 7.21 dargestellt (siehe auch Anhang D). Ein dünn gezeichnetes Symbol deutet an, dass die Probe aus dem Randbereich des Blocks

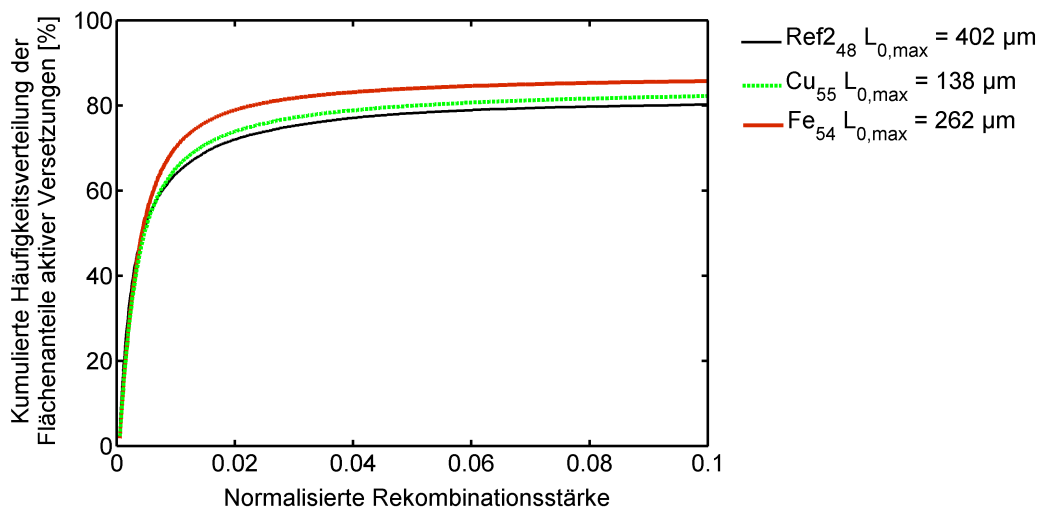


Abbildung 7.20: Kumulierte Häufigkeitsverteilungen der Flächenanteile aktiver Versetzungen in der Blockmitte.

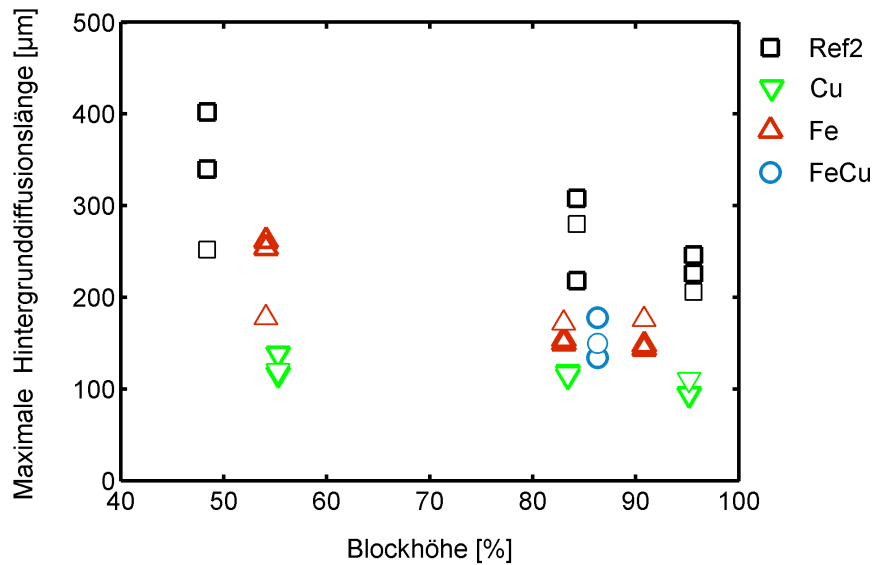


Abbildung 7.21: Ermittelte maximale Hintergrunddiffusionslängen für verschiedene Blockhöhen.

stammt. Der Grafik kann entnommen werden, dass die maximalen Hintergrunddiffusionslängen in den Referenzproben größer sind als in den mit Metall verunreinigten Proben, bis zu 402 μm in Höhe der Blockmitte. Proben aus dem Cu-Block weisen in allen Blockhöhen die deutlich schlechtesten Werte auf. Mit $L_{0,max} = 94 \mu\text{m}$ wurde im Kappenbereich des Cu-Blocks an zwei Proben der niedrigste Wert bestimmt. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits in Abschnitt 7.2.2 berichtet. Desweiteren kann für das Referenzmaterial, aber auch für den Fe-Block festgestellt werden, dass die maximale Hintergrunddiffusionlänge für steigende Blockhöhen tendenziell sinkt, was aufgrund der Segregation der Metalle oben im Block ebenfalls zu erwarten war. Die großen Streuungen der Werte deuten auf starke Inhomogenitäten in den Rekombinationsaktivitäten beziehungsweise in der Defektverteilung hin. Den Ergebnissen nach ist die Abhängigkeit der maximalen Hintergrunddiffusionlänge von der Blockhöhe für den Cu-Block sehr gering.

In Abbildung 7.22 sind die maximalen Hintergrunddiffusionslängen $L_{0,max}$ in Abhängigkeit vom Gesamtanteil der rekombinationsaktiven Versetzungen aller Rekombinationsstärken bei $L_{0,max}$ dargestellt. Die genauen Werte der Gesamtanteile können den Tabellen in Anhang D entnommen werden. Die maximalen Hintergrunddiffusionslängen bewegen sich augenscheinlich auf einem für das Material charakteristischen Niveau. Für den Referenzblock sowie für den Cu-Block und den Fe-Block sind jeweils drei Blockhöhen untersucht worden. Eine eindeutige Abhängigkeit des Gesamtanteils rekombinationsaktiver Versetzungen von der Blockhöhe wurde nicht gefunden. Es konnten Gesamtanteile von 63,9 % bis 92,2 % ermittelt werden. Zusammenfassend kann weiterhin gesagt werden, dass die Hintergrunddiffusionlänge in einiger Entfernung von Versetzungen und Korngrenzen erwartungsgemäß keine Abhängigkeit vom Anteil der aktiven Versetzungen in der Umgebung zeigt, jedoch abhängig ist von der Art der Verunreinigung.

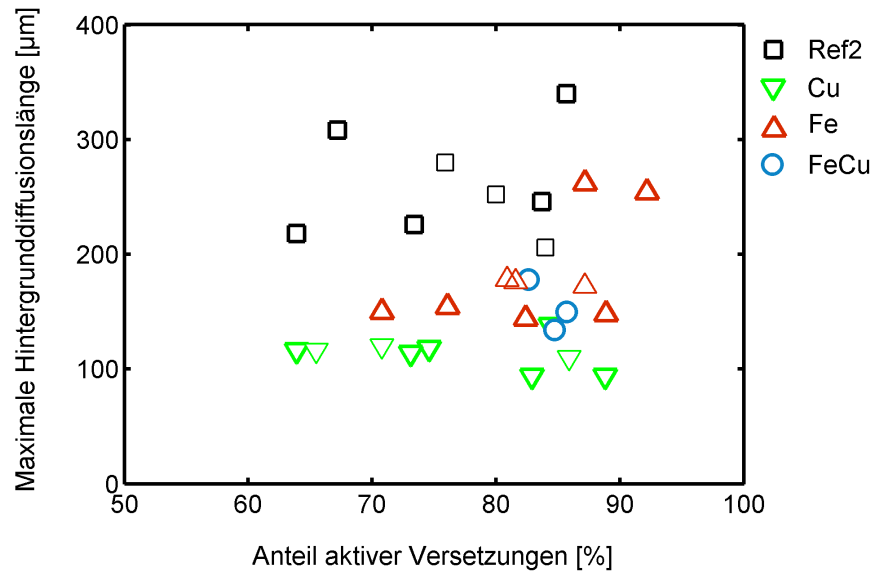


Abbildung 7.22: Ermittelte maximale Hintergrunddiffusionslängen $L_{0,max}$ in Abhängigkeit der Flächenanteile rekombinationsaktiver Versetzungen (alle Rekombinationsstärken bei $L_{0,max}$).

7.4.3 Reinigungspotential von Versetzungen

Die Überlegungen aus dem vorangegangenen Abschnitt können nun übertragen werden auf die Hintergrunddiffusionslängen in unmittelbarer Umgebung von Versetzungsanordnungen, die oft um einiges kleiner sind als die als maximal ermittelten Hintergrunddiffusionslängen $L_{0,max}$. Im Abschnitt 7.2.2 wurden die Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, bei denen die Hintergrunddiffusionslänge durch Korrelation der IQE mit der Versetzungsdichte für viele Versetzungsanordnungen ermittelt worden ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Hintergrunddiffusionslänge zwischen den untersuchten Materialien und Blockhöhen, aber auch auf sehr kleiner Fläche innerhalb eines Probenausschnittes teilweise stark variiert.

Wie oben gezeigt wurde, ist stets ein beträchtlicher Teil der vorhandenen Versetzungen rekombinationsaktiv. Die Versetzungen besitzen eine bestimmte Rekombinationsstärke (siehe Abschnitt 7.2.2 und 7.2.3). Für die am häufigsten auftretenden Versetzungstypen A und B (siehe Abschnitt 7.2.1) konnte kein Zusammenhang zwischen Hintergrunddiffusionslänge und Rekombinationsstärke ermittelt werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass der Anteil rekombinationsaktiver Versetzungen größer werden muss, wenn sich die Hintergrunddiffusionslänge erhöhen soll (siehe Abbildung 7.19).

Diese Abhängigkeit lässt sich als *Reinigungspotential* der Versetzungen verstehen, die auf Erhöhung des rekombinationsaktiven Anteils beruht. Um die Abhängigkeit des rekombinativen Anteils für die verschiedenen Proben zu untersuchen, wurden die Gammatopogramme für mehrere Hintergrunddiffusionslängen berechnet und im Anschluss daran jeweils der Gesamtanteil aktiver Versetzungen berechnet.

Die Hintergrunddiffusionslänge wurde von 25 μm bis 400 μm in Schritten von 25 μm variiert. Nicht alle Hintergrunddiffusionslängen sind in jedem Material realistisch, daher sind die Untersuchungen je nach Material für die Hintergrunddiffusionslängen als Simulationen mit hypothetischem Charakter zu verstehen. Das Ergebnis beschreibt den Reinigungseffekt, der in Richtung höherer Hintergrunddiffusionslängen durch den wachsenden Anteil rekombinationsaktiver Versetzungen hervorgerufen wird.

In Abbildung 7.23 sind die Gesamtanteile rekombinationsaktiver Versetzungen als Funktion der Hintergrunddiffusionslänge für die verschiedenen Materialien aufgetragen. Die Proben stammen aus dem Mittenbereich des Blocks. Die Abhängigkeit von der Blockhöhe wurde hier nicht berücksichtigt, da die Annahme einer Abhängigkeit des Anteils aktiver Versetzungen von der Blockhöhe bisher nicht haltbar ist. Es wurden jeweils diejenigen Kurven dargestellt, die bei 50-prozentigem Anteil aktiver Versetzungen den minimalen beziehungsweise den maximalen Wert der Hintergrunddiffusionslänge aufwiesen.

Bei einer Hintergrunddiffusionslänge von 100 μm liegen die Anteilswerte aktiver Versetzung am Gesamtrepertoire bei den Referenzproben bei 20-40 %, die der Proben aus den Fe-Blöcken steigen bis auf 50 %. Für die Proben aus dem Cu-Block lassen sich Werte von etwa 80 % ermitteln, welche bereits in der Nähe der Maximalwerte liegen. In der Abbildung wird ersichtlich, dass die Gesamtanteile der rekombinationsaktiven Versetzungen mit steigender Hintergrunddiffusionslänge gegen einen Maximalwert gehen, der im Bereich zwischen 80 % und 95 % liegt. Für einige Referenzproben wird dieser Wert im betrachteten Intervall bis 400 μm noch nicht erreicht. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Proben aus den Randbereichen der Blöcke

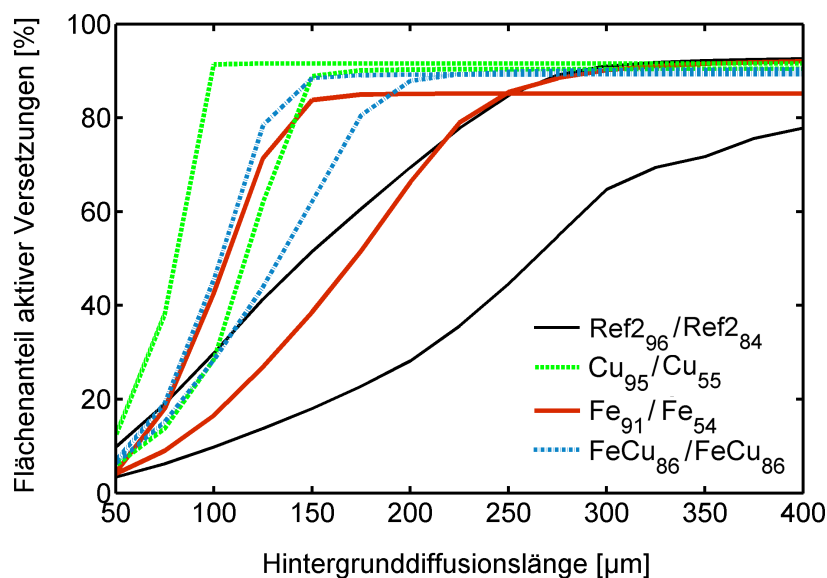


Abbildung 7.23: Anteil aktiver Versetzungen im Cu-Block, Fe-Block, FeCu-Block sowie im Referenzmaterial (Ref2). Die Ergebnisse stammen von Proben aus der Mittenregion der Blöcke. Dargestellt sind für jedes Material jeweils die Ergebnisse von Proben mit minimaler beziehungsweise maximaler Hintergrunddiffusionslänge, verglichen bei 50-prozentigem Anteil aktiver Versetzungen.

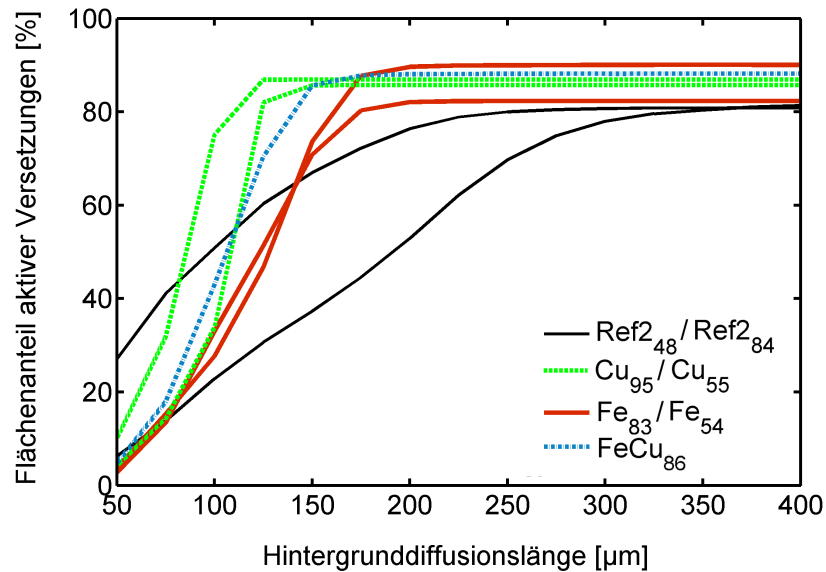


Abbildung 7.24: Anteil aktiver Versetzungen im Cu-Block, Fe-Block, FeCu-Block sowie im Referenzmaterial (Ref2). Die Ergebnisse stammen von Proben aus Regionen in Blockrand-nähe. Dargestellt sind für jedes Material jeweils die Ergebnisse von Proben mit minimaler beziehungsweise maximaler Hintergrunddiffusionslänge, verglichen bei 50-prozentigem Anteil aktiver Versetzungen. Ausnahme war die FeCu-Probe, hier wurde nur diese eine Probe aus dem Randbereich untersucht.

(Abbildung 7.24). Hier erreichen die Kurven der Referenzproben ihren Maximalwert jedoch schon bei etwa $L_0 = 350 \mu\text{m}$.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Verunreinigungen einen deutlichen Einfluss auf das Reinigungspotenzial der Versetzungen haben. Im Vergleich zur Referenz ist bei den stark mit Metallen verunreinigten Proben bei gleicher Hintergrunddiffusionslänge ein vergleichsweise hoher Anteil der Versetzungen rekombinationsaktiv. Dieser Effekt, und damit die Reinigungswirkung der Versetzungen, ist bei den Proben aus dem Cu-Block am stärksten, gefolgt vom FeCu- und dem Fe-Block. Insgesamt steigen die Kurven für die Referenzproben wesentlich langsamer an. Das heißt, weniger Versetzungen werden für den Anstieg der Hintergrunddiffusionslänge aktiv, die Reinigungswirkung ist schwächer. Der maximale Gesamtanteil aktiver Versetzungen hat ein Maximum, das im Bereich zwischen 80 % und 95 % liegt und unterscheidet sich nicht erkennbar für die Modellmaterialien, es wird je nach Verunreinigung jedoch früher erreicht.

7.5 Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse ergänzen Berichte anderer Autoren, insbesondere von RINIO (2004). Es wurden Erkenntnisse dargestellt über Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen für Solarzellen aus stark mit Metallen verunreinigten Siliciumblöcken. Aus den Ergebnissen lassen sich die folgenden Aussagen ableiten, die für die Bildung eines Modells

für die Wechselbeziehung von Fremdatomen und Versetzungen genutzt werden können:

- Die Rekombinationsstärke ist abhängig von der Dekoration der Versetzungen mit Verunreinigungen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse der explorativen Untersuchung (Abschnitt 7.2.2) können keine gesicherten Aussagen getroffen werden, die allgemeingültig sind für eine bestimmte metallische Verunreinigung oder die Kombination beider Metalle. Eine Abhängigkeit von der Blockhöhe kann nicht ausgeschlossen werden. Eine Tendenz zu höheren Werten ($\Gamma \geq 0,01$) für die Rekombinationsstärke der Versetzungen zeigt sich für den Cu-Block in der Kappenregion (91-96 % der Blockhöhe) und in 83-86 % der Blockhöhe. Für den Fe-Block wurde eine solche Tendenz für die Blockhöhe im Bereich 83-86 % gefunden. Im mittleren Blockhöhenbereich (48-55 %) der Blockhöhe konnte die von RINIO (2004) berichtete Tendenz zu höheren Rekombinationsstärken im Randbereich beobachtet werden. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien wurde nicht gefunden.
- Die Hintergrunddiffusionslänge in Solarzellen wird durch starke Verunreinigung des Siliciums mit Kupfer beziehungsweise Eisen negativ beeinflusst (siehe Abschnitt 7.2.2). Dabei hat Kupfer in allen drei Blockhöhen den größten Einfluss. Die Verunreinigung mit beiden Metallen, Kupfer und Eisen wurde nur im Blockhöhenbereich 83-86 % untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass eine zweifache Verunreinigung nicht zur weiteren deutlichen Verschlechterung des Materials führt. Die Untersuchung für weitere Blockhöhen wäre wünschenswert, um das Ergebnis verallgemeinern zu können.
- Ein Zusammenhang zwischen Hintergrunddiffusionslänge und normalisierter Rekombinationsstärke konnte nur für stark lokalisierte Versetzungen (Typ C) gefunden werden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass sich dieser Typ von Versetzungen oft abseits von weiteren Versetzungsclustern und Korngrenzen befindet und die Getterwirkung der jeweils betrachteten Versetzungsanordnung nicht von der Wirkung überlagert wird, die direkt benachbarte Strukturen haben können.
- Die Hintergrunddiffusionslänge variiert teilweise stark auf wenigen Quadratmillimetern. Als eine mögliche Ursache wird die inhomogene Verteilung der Verunreinigungsatome angesehen. Eine bedeutende Rolle hierbei wird den Versetzungen zugeschrieben, die Metallatome aus dem umgebenen Material ziehen. Dieser Zusammenhang wurde quantitativ von MÖLLER et al. (2011) beschrieben. Die Metalle binden an die Versetzungen und erhöhen deren Rekombinationsaktivität. Es wird von einer starken Wechselwirkung zwischen der Versetzungsdichte, der Art der Versetzungen und ihrer Anordnung sowie vom lokalen Angebot an Fremdatomen ausgegangen.
- Es konnte gezeigt werden, dass die Versetzungsdichte selbst als ein mitbestimmender Faktor für die Rekombinationsstärke wirkt. Die Rekombinationsstärke der Versetzungen nimmt tendenziell ab für steigende Versetzungsdichten im Auswahlgebiet. Bezieht man dieses Ergebnis auf die getternde Wirkung der Versetzungen lässt sich schluss-

folgern, dass die Versetzungen miteinander um die Fremdatome konkurrieren. Höhere Versetzungsdichten würden demnach nicht dazu führen, dass sich im Zuge der Materialherstellung und Prozessierung der Solarzellen mehr Verunreinigungsatome im Gebiet ansammeln. Zu bedenken ist jedoch, dass diese Aussage zunächst nur für Versetzungsanordnungen zutreffend ist, für die ein Wert für die Rekombinationsstärke ermittelt werden konnte. Nicht für alle Versetzungsanordnungen, die im LBIC-Bild als deutlichen Kontrast geben, kann ein Wert für die Rekombinationsstärke ermittelt werden. Sehr oft ergeben sich Punktwolken, die den Zusammenhang aus Gleichung 2.14 nicht widerspiegeln (Erläuterungen siehe Kapitel 3.6).

- Ein Teil der untersuchten Versetzungen ist nicht rekombinationsaktiv. Der Flächenanteil inaktiver Versetzungen an der Gesamtfläche einer Probe beträgt mindestens 10 %. Für die untersuchten Proben gilt dies unabhängig vom Grad der Verunreinigung.
- Die Betrachtungen zum Flächenanteil rekombinationsaktiver Versetzungen am Gesamtinventar (siehe Abschnitt 7.4) sind jeweils an mehreren Probenausschnitten einer Solarzelle durchgeführt worden und spiegeln einen deutlichen Trend wieder. Demnach ist bei stärker verschmutztem Material der Flächenanteil der rekombinationsaktiven Versetzungen (alle Rekombinationsstärken) bei gleicher Hintergrunddiffusionslänge deutlich größer. Der Effekt ist bei Verunreinigung mit Kupfer am stärksten. Für die Interpretation der Ergebnisse sind einige Einschränkungen hinsichtlich der Validität zu beachten. Zum einen werden aufgrund softwaretechnischer Einschränkungen für die Berechnung der Gammatopogramme nur Versetzungsdichten $\rho = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ betrachtet und eine Mittellung der Versetzungsdichte über jeweils vier Pixel durchgeführt. Somit sind Versetzungsdichten unterhalb dieser Grenze nicht berücksichtigt worden. Des weiteren werden in einem Gammatopogramm auch Versetzungen dargestellt, die in der Nähe beziehungsweise in Korngrenzen liegen, die ebenfalls rekombinationsaktiv sein können. Die elektrische Wirkung dieser Versetzungen kann dadurch zum Teil verfälscht werden. Die meisten Versetzungen sind jedoch in ausreichender Distanz (mindestens eine Diffusionslänge) zu Korngrenzen zu finden. Zudem konnten durch lichtmikroskopische Betrachtung zwischen den verschiedenen Probensorten einer Kategorie zunächst keine Unterschiede hinsichtlich der Verteilung und Anzahl von Korngrenzen beziehungsweise den Lagebeziehungen der Versetzungen zu den Korngrenzen festgestellt werden. Es wurde daher angenommen, dass durch den Korngrenzeneffekt auftretende Fehler ähnlich verteilt und Unterschiede zwischen den Proben minimal sind, sodass die Ergebnisse sinnvoll verglichen werden können.

Weiterhin wurde die Tendenz der Versetzungen beobachtet, sich in Linien anzuordnen. Angemerkt muss hierbei werden, dass nur Proben der oberen Hälfte der kristallisierten Blöcke untersucht wurden. Im Gegensatz dazu hat RINIO (2004) Ergebnisse für Bereiche nahe des Blockbodens vorgestellt, wo eine Vielzahl von Versetzungen „explosionsartig“ angeordnet sind (siehe Abschnitt 7.2.1).

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist jedoch zu beachten, dass die strukturellen und elektrischen Eigenschaften des multikristallinen Siliciums stark variieren können, selbst auf Flächen von wenigen Quadratmillimetern Größe. Wegen des sehr hohen präparativen und experimentellen Aufwandes konnte nur eine begrenzte Anzahl von Proben untersucht werden. Aufgrund der starken Untergliederung der beprobten Auswahlbereiche in Kategorien und da sich insbesondere die Rekombinationsstärke der Versetzungen und die Hintergrunddiffusionslänge nur für verhältnismäßig wenige Versetzungsanordnungen bestimmen ließen (Erläuterungen siehe Kapitel 3.6), konnten für eine Kategorie einer Probensorte jeweils nur weniger als 20 Werte ermittelt werden. Zudem unterschieden sich die empirischen Verteilungsfunktionen der gewonnenen Daten teilweise stark. Es können daher keine Aussagen zur Signifikanz der Ergebnisse gemacht werden.

Desweiteren sind ähnliche Untersuchungen an anderen Siliciumblöcken notwendig, um die Generalisierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Weiteres Probenmaterial könnte zum Beispiel mit abweichenden Kristallisationsbedingungen, wie einer veränderten Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle hergestellt werden.

8 Einfluss industrieller Prozessierung auf die lokale elektrische Aktivität

Während der Prozessierung zu Solarzellen werden die Siliciumscheiben mehrere Minuten Temperaturen bis etwa 900 °C ausgesetzt, wodurch Getterprozesse in Gang gesetzt werden. Verunreinigungsatome diffundieren zu potentiellen Senken wie den Waferoberflächen, aber auch zu Korngrenzen und Versetzungen. In Abschnitt 2.1 wurde beschrieben, wie das Gettern zur Waferoberfläche bei der Prozessierung der Solarzellen für die Reinigung des Siliciums eingesetzt wird. Obwohl durch den Getterprozess nach MACDONALD et al. (2002) 60-90 % der metallischen Verunreinigungen aus dem multikristallinen Silicium entfernt werden, verbleibt doch ein nicht unerheblicher Teil im Material zurück, wodurch der Wirkungsgrad der fertigen Solarzellen beeinträchtigt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass das Vorhandensein von Korngrenzen und Versetzungen mitbestimmend ist für den Anteil an Verunreinigungen, der während der Prozessierung nicht zur Oberfläche diffundieren kann. Die Diffusion von Verunreinigungen zu Versetzungen und Korngrenzen (siehe Abschnitt 2.3.2) hat verschiedene Effekte zur Folge:

- Fremdatome sammeln sich an Korngrenzen und Versetzungen an und erhöhen deren Rekombinationsaktivität.
- Die Diffusion gelöster Verunreinigungen zu Korngrenzen und Versetzungen erhöht lokal die Qualität der gereinigten Region im Korn.

Im Folgenden wird ein methodischer Ansatz skizziert mit dem es gelingen kann, den Effekt der industriellen Solarzellenprozessierung auf den Kurzschlussstrom an Korngrenzen beziehungsweise Versetzungsanordnungen zu messen. Es wurden hierfür Untersuchungen an benachbarten Waferproben aus dem Referenzblock Ref2, dem Cu-Block und dem Fe-Block (siehe Abschnitt 4.1) durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert wurden zunächst Schottky-Dioden unter gleichen Bedingungen hergestellt (siehe Abschnitt 4.3), die dann im Anschluss mit der LBIC-Methode untersucht worden sind. Jeweils eine der im Block direkt übereinanderliegenden Waferproben stammte aus einer industriell gefertigten Solarzelle. Die beiden benachbarten Wafer wurden jeweils nicht prozessiert. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind repräsentativ für eine Vielzahl von Korngrenzen in den untersuchten Materialien.

8.1 Kurzschlussstrom an Korngrenzen

Abbildung 8.1 zeigt den Kurzschlussstrom an einer Korngrenze, die über drei parallel übereinanderliegende Waferproben verfolgt wurde. Die Proben stammten aus dem mit Eisen verunreinigten Block (Fe-Block) in 81-83 % der Blockhöhe (siehe Abschnitt 4.1). Zwei der gezeigten Wafer waren nicht prozessiert worden und zeigen nur geringe Unterschiede (a) und (b). Im Gegensatz der Probe Fe₈₁ (a), die nur auf der Probenoberseite poliert worden war, erhielt die Probe Fe₈₂ eine beidseitige Politur. Die mittlere Verringerung des Kurzschlussstroms der Probe Fe₈₂, verglichen mit der Probe Fe₈₁, beträgt 0,27 μA . Das entspricht etwa 20 % bezogen auf den Maximalwert der Probe Fe₈₁. Abbildung (c) wurde mit den Messdaten von einer industriell prozessierten Solarzelle angefertigt. Der Maximalwert ist hier 4,8-fach (378 %) höher als der Maximalwert des Nachbarwafers Fe₈₁ und ist weiter von der Korngrenze entfernt zu finden. Der Kurzschlussstrom der in (c) gezeigten Probe wurde anschließend wiederholt mit Schottky-Kontakt gemessen (d). Der Maximalwert liegt hier um etwa 50 % höher, bezogen auf den Maximalwert der Probe Fe₈₁. Schließlich wird durch den Vergleich von (c) und (d) der Un-

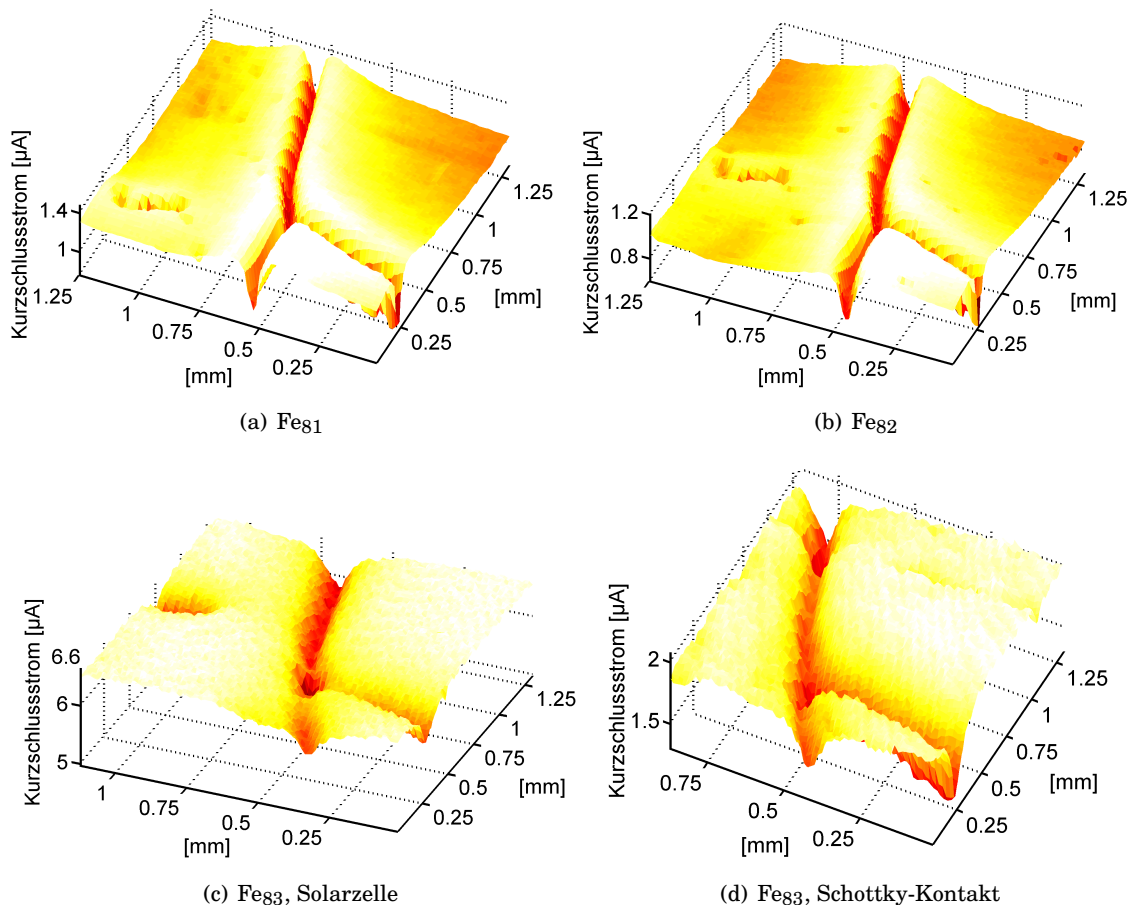


Abbildung 8.1: Kurzschlussstrom an einer Korngrenze. (a) und (b) unprozessierte Nachbarwafer Fe₈₁ und Fe₈₂ mit Schottky-Kontakt, (c) industriell prozessiert, mit Solarzellstruktur (Fe₈₃), (d) industriell prozessiert, mit Schottky-Kontakt (Fe₈₃). Die Schrittweite betrug 12,5 μm .

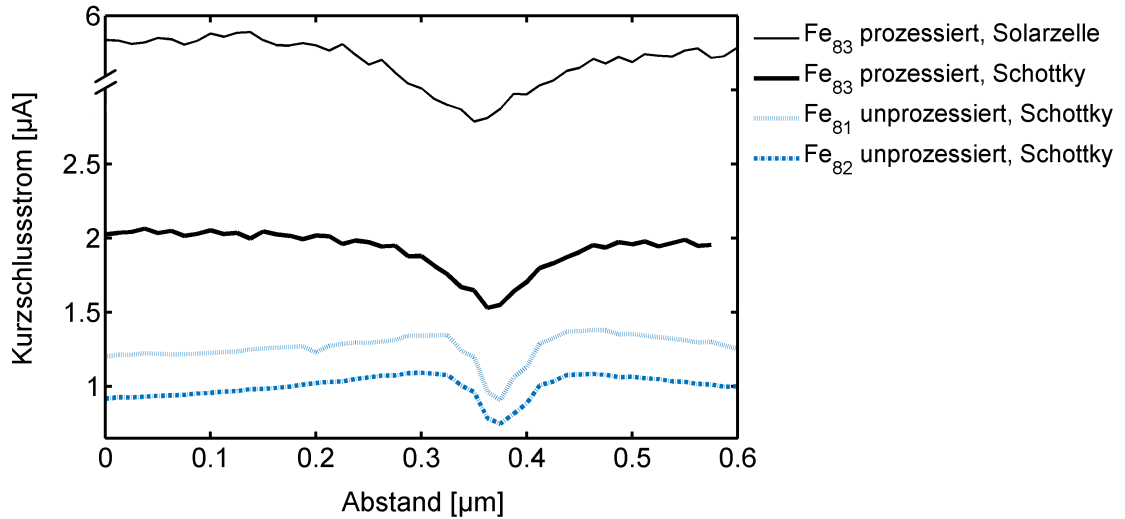


Abbildung 8.2: Kurzschlussstrom über dieselbe Korngrenze in dem mit Eisen verunreinigten Block. Die Profillinien schneiden die Korngrenze jeweils etwa senkrecht in der Mitte des entsprechenden Topogramms aus Abbildung 8.1.

terschied zwischen der industriell gefertigten Solarzellenstruktur und der Schottky-Struktur bezüglich des Kurzschlussstroms deutlich. Der Maximalwert gemessen mit der originalen Zellstruktur (c) ist um den Faktor 3,2 höher als der Maximalwert der an derselben Waferprobe mit Schottky-Struktur gemessen wurde, nachdem die industriell prozessierte Solarzellenstruktur auf der Vorder- und Rückseite wegpoliert worden war. Das entspricht einem erhöhten Maximalwert mit originaler Zellstruktur um 319 %, bezogen auf den Maximalwert derselben Probe mit Schottky-Struktur (d). Weiterhin ist die Region erhöhter Rekombinationsaktivität an der Korngrenze, die sich in niedrigeren Kurzschlussströmen äußert, beim industriell prozessierten Wafer verbreitert (Abbildungen (c) und (d)).

Um die Verbreiterung und die Ausprägung der Verringerung gegenüberzustellen, wurde für jede Waferprobe in Abbildung 8.1 eine Linie über den Kurzschlussstrom quer zur Korngrenze extrahiert. Die Linien schneiden die Korngrenze jeweils in der Mitte des entsprechenden Topogramms. Die Kurzschlussströme sind in Abbildung 8.2 gegeneinander aufgetragen. Der Vergleich zwischen dem prozessierten und den nicht prozessierten Wafern zeigt deutlich die oben genannte Verbreiterung der Region geringeren Kurzschlussstroms um die Korngrenze beim prozessierten Wafer Fe_{83} . Die Breiten der Gräben auf halber Höhe betragen $0,05 \mu\text{m}$ (Fe_{81}), $0,06 \mu\text{m}$ (Fe_{82}), $0,11 \mu\text{m}$ ($\text{Fe}_{83,\text{Schottky}}$) und $0,14 \mu\text{m}$ ($\text{Fe}_{83,\text{Zelle}}$). Weiterhin ist ein Abfallen des Signals mit wachsender Entfernung von der Korngrenze in das Korn hinein erkennbar, jedoch nur bei den beiden unprozessierten Waferproben Fe_{81} und Fe_{82} . Die maximale Verringerung des Kurzschlussstroms an der Korngrenze war am größten für die prozessierte Waferprobe: $0,54 \mu\text{A}$ ($\text{Fe}_{83,\text{Schottky}}$) beziehungsweise $0,60 \mu\text{A}$ ($\text{Fe}_{83,\text{Zelle}}$). Für die Nachbarwafer ergaben sich Werte von $0,48 \mu\text{A}$ (Fe_{81}) und $0,34 \mu\text{A}$ (Fe_{82}).

Abbildung 8.3 zeigt analog zu obigem Beispiel den Kurzschlussstrom einer Korngrenze im Referenzblock Ref2 in 83-85 % der Blockhöhe. Auch hier wurden zwei Proben aus Nachbarwa-

fern (a) und (b) und die entsprechende Solarzellenprobe (c) vor der Messung des LBIC-Signals einem Schottky-Kontakt versehen. Es wurde ebenfalls eine der Proben aus den Nachbarwafern (Ref2₈₃) einseitig, die andere (Ref2₈₅) beidseitig poliert. Auch hier zeigt die beidseitig polierte Probe eine Verringerung des maximalen Kurzschlussstroms um etwa 22 % (vgl. Abbildungen (a) und (b)). Der Einfluss der Prozessierung auf den Kurzschlussstrom ist im Topogramm in Abbildung (c) zu sehen. Der Reinigungseffekt der Korngrenze wirkt auf der linken Seite der Korngrenze besonders stark. Wie in den Abbildungen (a) und (b) zu erkennen ist, war hier der Kurzschlussstrom vor der Prozessierung niedriger als in dem anderen Korn, rechts im Bild. Nach der Prozessierung zeigte sich, dass der Kurzschlussstrom des linken Korns nahe der Korngrenze in einer Region von etwa 200 μm Breite auf das Niveau des rechten Korns angehoben wurde (c). Im Vergleich zur unprozessierten Waferprobe Ref2₈₃ weist die Probe einen um etwa 47 % höheren Maximalwert des Kurzschlussstroms auf. Die Verringerung des Kurzschlussstroms um die Korngrenze sind untereinander vergleichbar und betragen rund 0,7 μA .

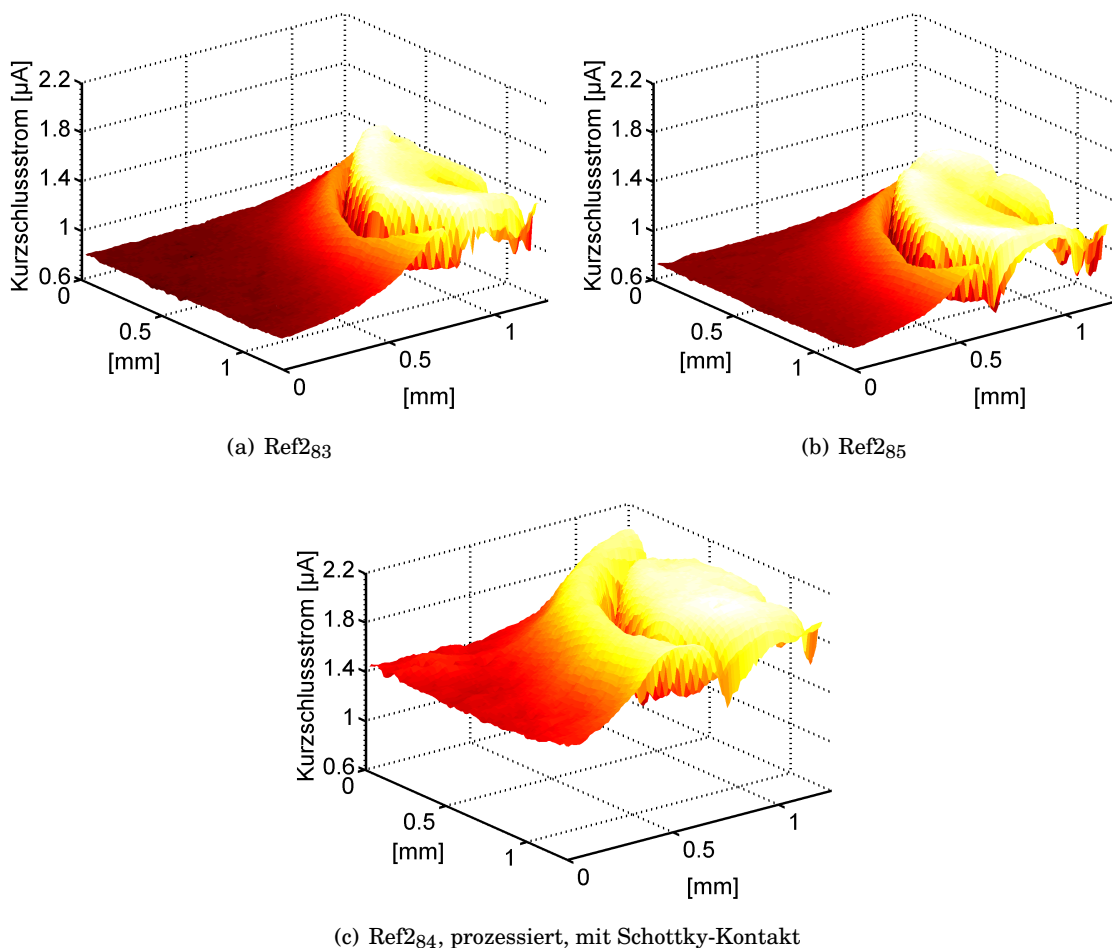


Abbildung 8.3: Korngrenze im Randbereich des Referenzblocks. (a) und (b) zeigen dieselbe Korngrenze in jeweils einem Nachbarwafer der prozessierten Probe, die in (c) dargestellt ist. (a) Unprozessierter Nachbarwafer 1 (Ref2₈₃) (b) Unprozessierter Nachbarwafer 2 (Ref2₈₅) (c) Prozessiert (Ref2₈₄).

8.2 Diskussion

Das Ziel war es, den Einfluss der industriellen Prozessierung auf die lokale elektrische Aktivität in der Umgebung von Korngrenzen zu beobachten. Mögliche Unterschiede, die unabhängig von der industriellen Prozessierung existieren können, wurden durch den Vergleich zweier unprozessierter, benachbarter Waferproben aufgedeckt werden. Zum einen können diese aus dem, wenn auch geringen, Unterschied im Defektinventar der Proben zustande kommen. Gleichzeitig muss trotz gleicher Probenpräparation mit Abweichungen gerechnet werden, die durch die Herstellung der Schottky-Kontakte entstehen. Das LBIC-Signal reagiert sensibel auf Schwankungen der Dicke der halbtransparenten Aluminiumschicht. Die Herstellung der Schichten ist nur in Grenzen reproduzierbar (siehe Abschnitte 3.4.4 und 4.3). Für eine genauere Abschätzung dieses Einflusses sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren den Effekt der lokalen Reinigung des umgebenen Siliciums durch die Korngrenze. Im ersten Fall wurden Waferproben aus dem mit Eisen verunreinigten Block (Fe-Block) untersucht. Die Region geringeren Kurzschlussstroms um die Korngrenze wies nach der Prozessierung etwa die doppelte Breite auf. Die umgebenen Körner wurden deutlich gereinigt. Ein zweiter Fall (Referenz 2) bestätigte, dass das die untersuchte Korngrenze umgebene Silicium besonders bei ursprünglich sehr niedrigem Kurzschlussstrom nach der Prozessierung in stärkerem Maße gereinigt ist. Eine deutliche Erhöhung des Kurzschlussstroms konnte in einem Streifen entlang der Korngrenze von etwa 200 μm Breite beobachtet werden.

Das Fernziel solcher Untersuchungen kann einerseits sein, einen möglichen Unterschied zwischen einem Referenzblock und gezielt verunreinigten Blöcken herauszustellen. Weiterhin können selbige Untersuchungen auch auf Versetzungsanordnungen übertragen werden. Hierfür sind jeweils eine Vielzahl weiterer Untersuchungen notwendig, die nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt werden konnten.

9 Zusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, erweiterte Erkenntnisse über die Verteilung von Kupfer und dessen Wechselwirkung mit Versetzungen und Korngrenzen sowie den Einfluss auf die Rekombinationsaktivität der ausgedehnten Defekte in multikristallinem Silicium zu erlangen. Parallel zur Untersuchung von Kupfer als Verunreinigung wurden für vergleichende Zwecke auch Eisen sowie beide Elemente in Wechselwirkung betrachtet. Für die Umsetzung der Aufgabe wurden verschiedene optische und elektrische Charakterisierungsmethoden angewendet und die gewonnen Ergebnisse gegenübergestellt. Zusätzlich wurden Diffusionsexperimente durchgeführt. Es wurde weiterhin ein methodischer Ansatz vorgestellt, mit dem lokale Untersuchungen zum Einfluss industrieller Prozessierung auf die Rekombinationseigenschaften ausgedehnter Defekte und deren Umgebung durchgeführt werden können. Es wurde ein Rezept für die Präparation von Schottky-Strukturen auf Waferproben mit halbdurchlässiger Aluminiumschicht als Vorderseitenelektrode entwickelt, die sich für örtlich aufgelöste Messungen des Kurzschlussstroms eignen. Mit der Methode konnten parallele Waferproben untersucht werden, die hinsichtlich der Defektverteilung zunächst vergleichbar waren, jedoch unterschiedlich behandelt worden waren. Zum einen wurden Vergleich zwischen industriell prozessierten Waferproben und deren unprozessierten Nachbarwafern durchgeführt. Zum anderen konnten Proben, die viele Korngrenzen und Versetzungen aufwiesen, hinsichtlich des lokalen Rekombinationsverhaltens untersucht werden nachdem sie Diffusionsexperimenten mit Kupfer beziehungsweise Eisen ausgesetzt worden waren. Über den lokalen Nachweis von Metallen im Anschluss an weitere Diffusionsexperimente wurde untersucht, inwieweit Korngrenzen und Versetzungen sowie die Diffusionsparameter die Verteilung von Metallen beeinflussen.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen Wege zur weiteren Untersuchung insbesondere der elektrischen Auswirkung der Wechselwirkungen von Metallen und Korngrenzen beziehungsweise Versetzungen auf. Folgende Hauptaussagen lassen sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen herausstellen:

- An unprozessierten Modellmaterialien, die mit der Methode der gerichteten Erstarrung hergestellt worden waren, wurde zunächst der Einfluss von Kupfer und Eisen auf optische und elektrische Eigenschaften entlang der Kristallisationsrichtung untersucht. Erhöhte Sauerstoffkonzentrationen in der unteren Blockhälfte bei starker Verunreinigung mit Eisen weisen auf den Einfluss der Metalle hin. Es wurde jedoch auch deutlich, dass die Temperaturhistorie bei der Kristallisation einen Beitrag für den Sauerstoffge-

halt liefert. Die Bestimmung der Kohlenstoffkonzentrationen wurde mit der Absorptionsbande bei 1206 cm^{-1} durchgeführt. Hierfür wurde zunächst ein Kalibrierfaktor für das Absorptionssignal ermittelt. Es ergaben sich keine deutlichen Unterschiede für die Kohlenstoffkonzentrationen zwischen den Blöcken, die sich eindeutig auf Kupfer oder Eisen zurückführen ließen. Die stark verringerten Diffusionslängen der verunreinigten Blöcke über die gesamten Blöcke, insbesondere bei starker Kontamination mit Eisen, zeigen allerdings, dass nicht allein Sauerstoff für die Verschlechterung der Qualität verantwortlich sein kann. Der Hauptanteil wird daher den Metallen zugeschrieben.

- Anhand der blockhöhenabhängigen Ladungsträgerdiffusionslängen wurde die Verminderung der Qualität der mit Metallen verunreinigten Blöcke festgestellt. Bei den internen Quanteneffizienzen der prozessierten Solarzellen konnte dieser Trend jedoch nicht einheitlich wiedergefunden werden. Lediglich einige Zellen aus Boden- und Kappenbereich, sowie einige Zellen aus dem mit Kupfer verunreinigten Block wurden als auffallend schlechter im Vergleich identifiziert. Die laterale Verteilung der internen Quanteneffizienz zeigt demgegenüber eine Tendenz, bei der starke Verunreinigung mit Eisen eher zur Verdichtung von Defekten führt, Kupfer dagegen eher Feinverteilung provoziert. Es wird daher von lokalen Unterschieden hinsichtlich der Rekombinationseigenschaften ausgegangen.
- Bei Untersuchungen an Ausscheidungen in der Kappenregion eines sehr stark mit Kupfer und Eisen verunreinigten Siliciumblocks sind Mehrfachausscheidungen von Kupfer und Eisen beobachtet worden. Aufgrund starker Verspannungen im Kristallgitter kommt es zur Bildung von Versetzungen an den Ausscheidungen, die ebenfalls gefunden werden konnten. Wie andere Autoren bestätigen kann man annehmen, dass die Entstehung von Versetzungen auch an kleinen vorliegenden Metallansammlungen möglich ist. Kupfer und Eisen als Mitverursacher für die Bildung von Versetzungen können daher nicht ausgeschlossen werden. Durch die Wechselwirkung der Metalle mit den sich bildenden Versetzungen werden diese zu großen Teilen im Kristall gehalten und können schlecht zu den Oberflächen des abkühlenden Kristalls diffundieren. Da die Fremdatome selbst heterogene Keimbildungszentren darstellen, bilden sich während der Abkühlung Präzipitate im gesamten Volumen aus.
- Es wurden Diffusionsexperimente bei 780 °C und 1180 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Proben weisen auf beschleunigte Ausscheidung von Eisen in Gegenwart von ausreichenden Mengen Kupfer hin. Dieses Verhalten konnte nur bei sehr hoher Diffusionstemperatur und bei sehr schneller Abkühlung beobachtet werden. Eine sehr schnelle Abkühlung von 1180 °C bewirkt weiterhin eine verringerte Rekombination in der direkten Umgebung der Versetzungen und vieler Korngrenzen, wohingegen die Rekombination im umgebenen Volumen deutlich erhöht ist. Nach Eindiffusion von Kupfer bei 780 °C und moderater Abkühlung wurde die Aktivierung von Versetzungen beobachtet, die zuvor keine Rekombinationsaktivität zeigten. Es konnte gezeigt werden,

dass der Sammeleffekt der Versetzungen und Korngrenzen auf die Metallatome durch die Abkühlbedingungen beeinflusst werden kann.

- Für die lokalen Untersuchungen der Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen und die Bestimmung der Hintergrunddiffusionslängen wurden aus der oberen Blockhälfte der oben genannten Modellmaterialien jeweils mehrere repräsentative Proben ausgewählt und mit dem Donolato-Rinio-Modell zur Abhängigkeit der internen Quanteneffizienz von der Versetzungsdichte untersucht. Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass erhöhte Rekombinationsaktivitäten von Versetzungen tendenziell auftreten für Versetzungen des mit Kupfer verunreinigten Blocks in 83 % und in 95 % der Blockhöhe sowie für Versetzungen des mit Eisen verunreinigten Blocks in einer Blockhöhe von 83 %. Für die Referenz und den mit beiden Metallen verunreinigten Block, sowie für Proben aus anderen untersuchten Blockhöhen wurden keine solchen Tendenzen beobachtet. Eine mögliche Erklärung für negativen Befund des mit sowohl mit Eisen als auch mit Kupfer kontaminierten Blocks stellt die oben beschriebene bevorzugte Eisenausscheidung bei Anwesenheit von Kupfer dar. Die Metalle würden demnach eher im Volumen ausgeschieden und lagerten sich tendenziell weniger an den Versetzungen an.
- Es wurde ein negativer Zusammenhang zwischen der Rekombinationsaktivität von Versetzungen und der mittleren Versetzungsdichte gefunden, wobei der Effekt größer bei stärkerer Verunreinigung mit Metallen ist. Demnach ist die Rekombinationsaktivität von Versetzungen sowohl vom vorliegenden Vorrat an Verunreinigungen als auch von der Nähe weiterer Versetzungen abhängig, die um die Fremdatome konkurrieren. Bei genügend starker Verunreinigung genügt die starke Reinigungswirkung der Versetzungen jedoch nicht, um die Hintergrunddiffusionslänge auf mit der Referenz vergleichbare Werte bis weit über 200 μm anzuheben. Bei den Proben aus den einfach verunreinigten Blöcken ergaben sich in den genannten Blockhöhen nur Werte um 120 μm . Entsprechend den Erwartungen fielen maximal bestimmte Hintergrunddiffusionslängen sowohl für verunreinigtes Material als auch für die Zellen aus der Referenz mit steigender Blockhöhe ab, wobei der Gradient bei starker Kupferkontamination als sehr gering festgestellt wurde.
- Mit Hilfe des Donolato-Rinio-Modells wurde abgeschätzt, inwieweit mit stärkerer Verunreinigung der Anteil der rekombinationsaktiven Versetzungen am Gesamtinventar steigt. In Abhängigkeit verschiedener angenommener Hintergrunddiffusionslängen wurde so die Reinigungswirkung der Versetzungen in den Zellen der verschiedenen Materialien untersucht. Sowohl im Randbereich der Blöcke als auch im Mittenbereich zeigte sich, dass die Reinigungswirkung der Versetzungen bei Kupferkontamination am stärksten ist, gefolgt von der doppelten Verunreinigung mit Kupfer und Eisen und von der einfachen Eisenkontamination. Der Anteil aktiver Versetzungen bei den Referenzproben erreichte bei einigen Proben auch bei einer angenommenen Hintergrunddiffusionslänge von 400 μm noch kein Maximumniveau. Dieser Effekt ist stärker für Referenzproben aus

dem Randbereich des Blocks. Für alle untersuchten Materialien wurde ein Maximalniveau rekombinationsaktiver Versetzungen identifiziert, dass im Bereich zwischen 80 % und 95 % liegt.

- Der Reinigungseffekt an Korngrenzen durch die industrielle Prozessierung von Solarzellen konnte mittels orts aufgelöster Messungen des Kurzschlussstroms an parallelen Waferproben visualisiert werden, wovon jeweils eine zur Solarzelle prozessiert worden war. Dazu wurde ein methodischer Ansatz vorgestellt, der den relativen Kurzschlussstrom mit hoher Ortsauflösung über zuvor aufgebrachte halbdurchlässige Aluminiumschichten misst.

Literaturverzeichnis

- ASTM G173 - 03 (2012). URL <http://www.astm.org/Standards/G173.htm>. Letzter Zugriff am 14.03.2014.
- ABENDROTH, B. (2004). *Ion-induced stress relaxation during the growth of cubic boron nitride thin films*. Ph. D. thesis, Technische Universität Dresden.
- ALTINDAL, S., KANBUR, H., YILDIZ, D. & PARLAK, M. (2007). Current conduction mechanism in Al/p-Si Schottky barrier diodes with native insulator layer at low temperatures. *Applied Surface Science* 253, 5056 – 5061.
- ASHCROFT, N. W. & MERMIN, D. N. (2007). *Festkörperphysik* (3. Aufl.). Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, Wien.
- BAUER, J., BREITENSTEIN, O. & RAKOTONIAINA, J. P. (2007). Electronic activity of SiC precipitates in multicrystalline solar silicon. *Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science* 204(7), 2190–2195.
- BENZ, W. (2008). Numerical Methods - Lecture notes. URL http://www.lhep.unibe.ch/img/lectureslides/71_2010-4-27_nummet.pdf. Letzter Zugriff am 20.12.2011.
- BINETTI, S., ACCIARRI, M. & LIBAL, J. (2008). Impact of Extended Defects on the electrical properties of Solar Grade Multicrystalline Silicon for Solar Cell Application. *Solid State Phenomena* 131 – 133, 419 – 424.
- BREITENSTEIN, O. (2008). Kurzschlüsse in Si-Solarzellen. URL http://www-old.mpi-halle.mpg.de/mpi/publi/pdf/8079_08.pdf. Letzter Zugriff am 15.12.2011.
- BRÜCKER, P. (2007). *Integration von Rezeptoren in inerte Matrices zur markierungsfreien und quantitativen Detektion biospezifischer Wechselwirkungen mit LSPR-aktiven Nanopartikeloberflächen*. Ph. D. thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- BUONASSISI, T., HEUER, M., ISTRATOV, A. A., PICKETT, M. D., MARCUS, M. A., LAI, B., CAI, Z., HEALD, S. M. & WEBER, E. R. (2007). Transition metal co-precipitation mechanisms in silicon. *Acta Materialia* 55, 6119–6126.
- BUONASSISI, T., HEUER, M., VYVENKO, O. F., ISTRATOV, A. A., WEBER, E. R., CAI, Z., LAI, B., CISZEK, T. F. & SCHINDLER, R. (2003). Applications of synchrotron radiation X-ray

- techniques on the analysis of the behavior of transition metals in solar cells and single-crystalline silicon with extended defects. *Physica B-Condensed Matter* 340, 1137–1141.
- BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., HEUER, M., MARCUS, M. A., JONCZYK, R., ISENBERG, J., LAI, B., CAI, Z. H., HEALD, S., WARTA, W., SCHINDLER, R., WILLEKE, G. & WEBER, E. R. (2005). Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells. *Journal Of Applied Physics* 97(7), 074901/1–074901/11.
- BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., MARCUS, M. A., LAI, B., CAI, Z. H., HEALD, S. M. & WEBER, E. R. (2005). Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells. *Nature Materials* 4(9), 676–679.
- BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., PETERS, S., BALLIF, C., ISENBERG, J., RIEPE, S., WARTA, W., SCHINDLER, R., WILLEKE, G., CAI, Z., LAI, B. & WEBER, E. R. (2005). Impact of metal silicide precipitate dissolution during rapid thermal processing of multicrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* 87, 121918/1 – 121918/3.
- BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., PICKETT, M. D., MARCUS, M. A., CISZEK, T. F. & WEBER, E. R. (2006). Metal precipitation at grain boundaries in silicon: Dependence on grain boundary character and dislocation decoration. *Applied Physics Letters* 89(4), 042102/1–042102/3.
- BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., PICKETT, M. D., MARCUS, M. A., HAHN, G., RIEPE, S., ISENBERG, J., WARTA, W., WILLEKE, G., CISZEK, T. F. & WEBER, E. R. (2005). Quantifying the effect of metal-rich precipitates on minority carrier diffusion length in multicrystalline silicon using synchrotron-based spectrally resolved x-ray beam-induced current. *Applied Physics Letters* 87(4), 044101/1–044101/3.
- BUONASSISI, T., VYVENKO, O. F., ISTRATOV, A. A., WEBER, E. R., HAHN, G., SONTAG, D., RAKOTONIAINA, J. P., BREITENSTEIN, O., ISENBERG, J. & SCHINDLER, R. (2004). Observation of transition metals at shunt locations in multicrystalline silicon solar cells. *Journal Of Applied Physics* 95(3), 1556–1561.
- CARD, H. & RHODERICK, E. (1971). Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 4, 1589 – 1601.
- CASTALDINI, A., CAVALCOLI, D., CAVALLINI, A. & ROSSI, M. (2002). Surface photovoltage analysis of crystalline silicon for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 72, 559 – 569.
- CISZEK, T. (1984). Techniques for the crystal growth of silicon ingots and ribbons. *Journal of Crystal Growth* 66, 655 – 672.
- CISZEK, T., SCHWUTTKE, G. & YANG, K. (1979). Directionally solidified solar-grade silicon using carbon crucibles. *Journal of Crystal Growth* 46, 527 – 533.
- COLETTI, G. (2013). Sensitivity of state-of-the-art and high efficiency crystalline silicon solar

- cells to metal impurities. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21, 1163 – 1170.
- COLETTI, G., GEERLIGS, L. J., MANSHANDEN, P., C. SWANSON, RIEPE W. WARTA, S., ARUMUGHAN, J. & KOPECEK, R. (2008). Impact of iron and molybdenum in mono and multicrystalline float-zone silicon solar cells. *Solid State Phenomena* 131 – 133, 15 – 20.
- COLETTI, G., KVANDER, R., MIHAILETCHI, V. D., GEERLINGS, L. J., ARNBERG, L. & ØVRELID, E. J. (2008). Effect of Intentionally Fe-doped Feedstock on Multicrystalline Silicon Solar Cell Efficiency. *Journal of Applied Physics* 104, 104913 – 104913.
- CUEVAS, A., MACDONALD, D. & SINTON, R. A. (2011). *Chapter III-1, Characterisation and diagnosis of silicon wafers, ingots and solar cells* (2nd Aufl.). Practical Handbook of Photovoltaics. Elsevier, Oxford.
- DAVIS, J. R., J., ROHATGI, A., HOPKINS, R. H., BLAIS, P. D., RAI-CHOUDHURY, P., MCCORMICK, J. R. & MOLLENKOPF, H. C. (1980). Impurities in Silicon Solar Cells. *IEEE Transaction on Electron Devices* ED-27, 677–687.
- DIN 50438-1 (1995). Bestimmung des Verunreinigungsgehaltes in Silizium mittels Infrarotabsorption, Teil 1: Sauerstoff.
- DIN 50438-2 (1982). Bestimmung des Verunreinigungsgehaltes in Silizium mittels Infrarotabsorption, Teil 2: Kohlenstoff.
- DÖKME, I., ALTINDAL, S. & BÜLBÜL, M. (2006). The barrier height inhomogeneity in Al/p-Si Schottky barrier diodes with native insulator layer. *Applied Surface Science* 252, 7749 – 7754.
- DONOLATO, C. (1998a). Analysis of Minority Carrier diffusion in the Presence of a Dislocation Array: Effective Diffusion Length, Luminescence Efficiency and Dark Current. *Solid State Phenomena* 63-64, 45–52.
- DONOLATO, C. (1998b, September). Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor. *Journal of Applied Physics* 84(5), 2656–2664.
- DRECKSCHMIDT, F. (2012). *Strahlende Defektübergänge in multikristallinem Silicium*. Ph. D. thesis, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik, Institut für Experimentelle Physik.
- EFREMOV, A. A., KLYUI, N. I., LITOVCHENKO, V. G., POPOV, V. G., ROMANYUK, A. B. & ROMANYUK, B. N. (1999). Gettering processes for the preparation of silicon solar cell material. *Solid State Phenomena* 70, 285–289.
- EL-GHITANI, H. & MARTINUZZI, S. (1989a). Influence of dislocations on electrical properties of large grained polycrystalline silicon cells. I. Model. *Journal Applied Physics* 66, 1717 – 1722.

- EL-GHITANI, H. & MARTINUZZI, S. (1989b). Influence of dislocations on electrical properties of large grained polycrystalline silicon cells. II. Experimental results. *Journal Applied Physics* 66, 1723 – 1726.
- FALSTER, R., FISHER, G. & FERRERO, G. (1991). Gettering thresholds for transition metals by oxygenrelated defects in silicon. *Applied Physics Letters* 59, 809 – 810.
- FALTERMEIER, D. (2007). *Ellipsometrie an organischen Dünnschichten und Einkristallen zur Bestimmung der optischen und strukturellen Eigenschaften*. Ph. D. thesis, Universität Stuttgart.
- FIGIELSKI, T. (1978). Recombination at dislocations. *Solid-State Electronics* 21, 1403 – 1412.
- FLINK, C., FEICK, H., MCHUGO, S. A., MOHAMMED, A., SEIFERT, W., HIESLMAYER, H., HEISER, T., ISTRATOV, A. A. & WEBER, E. R. (1999). Formation of copper precipitates in silicon. *Physica B* 274, 437–440.
- GAY, N. & MARTINUZZI, S. (1997). External self-gettering of nickel in float zone silicon wafers. *Applied Physics Letters* 70 70, 2568 – 2570.
- GILLES, D., WEBER, E. R. & HAHN, S. (1990). Mechanism of Internal Gettering of Interstitial Impurities in Czochralski-Grown Silicon. *Physical Review Letters* 64, 196–199.
- GOODMAN, A. M. (1961). A method for measurement of short minority carrier diffusion lengths in semiconductors. *Journal of Applied Physics* 32, 2550 – 2552.
- GOTTSTEIN, G. (2007). *Physikalische Grundlagen der Materialkunde* (3 Aufl.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- GRAFF, K. (1989). Transition Metals in Silicon and their Gettering Behaviour. *Materials Science and Engineering B4*, 63 – 69.
- HALL, R. (1952). Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review* 87, 387.
- HALL, R. N. & RACETTE, J. H. (1964). Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon, and Gallium Arsenide. *Journal of Applied Physics* 35, 379 – 397.
- HEISER, T., MCHUGO, S., HIESLMAYER, H. & WEBER, E. R. (1997). Transient ion drift detection of low level copper contamination in silicon. *Applied Physics Letters* 70, 3576 – 3578.
- HEUER, M., BUONASSISI, T., MARCUS, M. A., ISTRATOV, A. A., PICKETT, M. D., SHIBATA, T. & WEBER, E. R. (2006). Complex intermetallic phase in multicrystalline silicon doped with transition metals. *Physical Review B* 73(23), 235204.
- HULL, R. (Hrsg.) (1999). *Properties of crystalline silicon*. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers.

- ISTRATOV, A. A., BUONASSISI, T., McDONALD, D., SMITH, A. R., SCHINDLER, R., RAND, J., KALEJS, J. P. & WEBER, E. R. (2004). Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length. *Solid State Phenomena* 95-96, 175 – 180.
- ISTRATOV, A. A., BUONASSISI, T., McDONALD, R. J., SMITH, A. R., SCHINDLER, R., RAND, J. A., KALEJS, J. P. & WEBER, E. R. (2003). Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length. *Journal Of Applied Physics* 94(10), 6552–6559.
- ISTRATOV, A. A., BUONASSISI, T., PICKETT, M. D., HEUER, M. & WEBER, E. R. (2006). Control of metal impurities in "dirty" multicrystalline silicon for solar cells. *Materials Science And Engineering B134*(2-3), 282–286.
- ISTRATOV, A. A., FLINK, C., HIELSMAR, H., HEISER, T. & WEBER, E. R. (1997). Influence of interstitial copper on diffusion length and lifetime of minority carriers in p-type silicon. *Applied Physics Letters* 71(15), 2121–2123.
- ISTRATOV, A. A., HIESLMAR, H. & WEBER, E. R. (2000). Iron contamination in silicon technology. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 70(5), 489–534.
- JIPTNER, K. (2010). LBIC Measurements On Schottky Contact Solar Cells. Master's thesis, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Experimentelle Physik.
- KADEN, T. (2014). *Temperatur- und injektionsabhängige Photospannungsmessungen zur Defektcharakterisierung in kristallinem Silizium*. Ph. D. thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- KADEN, T., WÜRZNER, S., KRESSNER-KIEL, D. & MÖLLER, H. J. (2009). The impact of dislocations on the efficiency of multicrystalline silicon solar cells. In *Proceedings of the 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, SINTEF/NTNU, Trondheim*.
- KAMINSKI, A., VANDELLE, B., FAVE, A., BOYEAX, J. P., LE QUAN NAM, MONNA, R., SARTI, D. & LAUGIER, A. (2002). Aluminium BSF in silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 72, 373 – 379.
- KANBUR, H., ALTINDAL, S. & TATAROGLU, A. (2005). The effect of interface states, excess capacitance and series resistance in the Al/SiO₂/p-Si Schottky diodes. *Applied Surface Science* 252, 1732 – 1738.
- KARCH, R. (2003). Diffusion (Vorlesung Computersimulation in der Medizin). URL <http://www.meduniwien.ac.at/user/rudolf.karch/csm/pdf/diffusion.pdf>. Letzter Zugriff am 20.12.2011.
- KITTLER, M., SEIFERT, W. & KNOBLOCH, K. (2003). Influence of contamination on the electrical activity of crystal defects in silicon. *Microelectronic Engineering* 66, 281 – 288.

- KITTLER, M., SEIFERT, W., STEMMER, M. & PALM, J. (1995). Interaction Of Iron With A Grain-Boundary In Boron-Doped Multicrystalline Silicon. *Journal Of Applied Physics* 77(8), 3725–3728.
- KLEVENZ, M. (2009). *Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit*. Ph. D. thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- KOCH, W., ENDRÖS, A. L., FRANKE, D., HÄSSLER, C., KALEJS, J. P. & MÖLLER, H. J. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Chapter Bulk Crystal Growth and Wafering for PV, S. 205 – 254. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
- KOCH, W., RIEPE, S. & REIS, I. (2010). Abschlussbericht zum Verbundprojekt Solarsilizium - Forschungscluster zur industrienahen Erforschung der Grundlagen des Defect Engineering in kristallinem Silizium für Solarzellen: Projektlaufzeit: 01.03.2007 - 28.02.2010. Technical report, Institut für Solarenergieforschung Emmerthal.
- KRESSNER-KIEL, D., BELLMANN, M. D., KADEN, T., DOERSCHEL, T., ØVRELID, E. J., ARNBERG, L. & MÖLLER, H. J. (2009). Structural and electronic properties of germanium-doped multicrystalline silicon. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*.
- KRONIK, L. & SHAPIRA, Y. (1999). Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports* 37, 1 – 206.
- KUSANAGI, S., SEKIGUCHI, T., SHEN, B. & SUMINO, K. (1995). Electrical activity of extended defects and gettering of metallic impurities in silicon. *Materials science and technology* 11(7), 685–690.
- KVEDER, V., KITTLER, M. & SCHRÖTER, W. (2001). Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior. *Physical Review B* 63, 115208/1–115208/10.
- LANNOO, M., DELERUE, C. & ALLAN, G. (1993). Nonradiative recombination on dangling bonds in silicon crystallites. *Journal of Luminescence* 57, 243 – 247.
- LAWERENZ, A. (2002). *Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff und Versetzungen und deren Einfluß auf die Rekombination in multikristallinem Silizium*. Ph. D. thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- LAWERENZ, A., RINIO, M., RIEDEL, S., GHOSH, M., WERNER, M. & MÖLLER, H. J. (2000). Measurement of the electrical activity of defects in multicrystalline silicon. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, London*.
- LEGUIJT, C., LÖLGEN, P., BURGERS, A. R., EIKELBOOM, J. A. & STEEMAN, R. A. (1995). Correlation of effective recombination velocity of a backsurface field with a boron concentration profile. *Journal Applied Physics* 78, 6596 – 6603.

- LI, X.-q., YANG, D.-r., YU, X.-g. & QUE, D.-l. (2011). Precipitation and gettering behaviors of copper in multicrystalline silicon used for solar cells. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* 21, 691 – 696.
- LU, J. G., WAGENER, M., ROZGONYI, G., RAND, J. & JONCZYK, R. (2003). Effects of grain boundary on impurity gettering and oxygen precipitation in polycrystalline sheet silicon. *Journal Of Applied Physics* 94(1), 140–144.
- MACDONALD, D., CUEVAS, A., KINOMURA, A. & NAKANO, Y. (2002). Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis. In *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans*.
- MACDONALD, D., CUEVAS, A., KINOMURA, A., NAKANO, Y. & GEERLIGS, L. J. (2005). Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot. *Journal Of Applied Physics* 97(3), 033523.
- MACDONALD, D., ROTH, T., GEERLIGS, L. J. & CUEVAS, A. (2005). Behaviour of natural and implanted iron during annealing of multicrystalline silicon wafers. *Gettering and Defect Engineering In Semiconductor Technology Xi 108-109*, 519–523.
- MCHUGO, S., THOMPSON, A., MOHAMMED, A., LAMBLE, G., PERICHAUD, I., MARTINUZZI, S., WERNER, M., RINIO, M., KOCH, W., HOEFS, H.-U. & HAESSLER, C. (2001). Nanometer-scale metal precipitates in multicrystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics* 89, 4282 – 4288.
- MCHUGO, S. A., HIESLMAIR, H., WEBER, E. R., ROSENBLUM, M. D. & KALEJS, J. P. (1997). Interactions of structural defects with metallic impurities in multicrystalline silicon. Technical report, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory.
- MÖLLER, H. J. (1993). *Semiconductors for solar cells*. Arctec House Publisher, Boston.
- MÖLLER, H. J., FUNKE, C., KRESSNER-KIEL, D. & WÜRZNER, S. (2011). Growth optimization of multicrystalline silicon. *Energy Procedia* 3, 2–12.
- MÖLLER, H. J., KADEN, T., SCHOLZ, S. & WÜRZNER, S. (2009). Improving solar grade silicon by controlling extended defect generation and foreign atom defect interactions. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 96(1), 207–220.
- MÖLLER, H. J., LONG, L., WERNER, M. & YANG, D. (1999). Oxygen and carbon precipitation in multicrystalline solar silicon. *Physica Status Solidi A-Applied Research* 171(1), 175–189.
- MYERS, S. M., SEIBT, M. & SCHRÖTER, W. (2000). Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. *Journal Applied Physics* 88, 3795 – 3819.
- NARTOWITZ, E. S. & GOODMAN, A. M. (1985). Evaluation Of Silicon Optical-Absorption Data For Use In Minority-Carrier-Diffusion-Length Measurements By The Spv Method. *Journal*

- Of The Electrochemical Society* 132(12), 2992–2997.
- OURMAZD, A. & SCHRÖTER, W. (1984). Phosphorus gettering and intrinsic gettering of nickel in silicon. *Applied Physics Letters* 30, 781 – 783.
- PIVAC, B., SASSELLA, A. & BORGHESI, A. (1996). Non-doping light impurities for solar cells. *Materials Science And Engineering B36*, 55 – 62.
- PIZZINI, S. (1982). Solar grade silicon as potential candidate material for low-cost terrestrial solar cells. *Solar Energy Materials* 6, 253 – 297.
- PIZZINI, S. (2002). Chemistry and physics of defect interaction in semiconductors. *Defect Interaction and Clustering In Semiconductors* 85-86, 1–66.
- PIZZINI, S. (2009). Bulk solar grade silicon: how chemistry and physics play to get a benevolent microstructured material. *Applied Physics A* 96, 171 – 188.
- RAMAPPA, D. (2000). Surface photovoltage analysis of phase transformation of copper in p-type silicon. *Applied Physics Letters* 76, 3756 – 3758.
- RAMAPPA, D. & HENLEY, W. (1998). Surface photovoltage analysis of copper in p-type silicon. *Applied Physics Letters* 72(18), 2298–2300.
- REIN, S. (2005). *Lifetime Spectroscopy - A Method of Defect Characterisation in Silicon for Photovoltaic Applications*. Springer.
- REIS, I. E., RIEPE, S., KOCH, W., BAUER, J., BELJAKOWA, S., BREITENSTEIN, O., HABENICHT, H., KRESSNER-KIEL, D., PENSL, G., SCHÖN, J. & SEIFERT, W. (2009). Effect of impurities on solar cell parameters in intentionally contaminated multicrystalline silicon. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg*, S. 2144–2148.
- RHODERICK, E. H. & WILLIAMS, R. H. (1988). *Metal-Semiconductor Contacts* (2nd Aufl.). Oxford University Press, New York.
- RIEPE, S., REIS, I. E., KWAPIL, W., FALKENBERG, M. A., SCHÖN, J., BEHNKEN, H., BAUER, J., KRESSNER-KIEL, D., SEIFERT, W. & KOCH, W. (2010). Research on efficiency limiting defects and defect engineering in silicon solar cells - results of the German research cluster SolarFocus. *Phys. Status Solidi C*, 1–6.
- RIESEMEIER, H., ECKER, K., GÖRNER, W., R. MÜLLER, B., RADTKE, M. & KRUMREY, M. (2005). Layout and first XRF Applications of the BAMline at BESSY II. *X-ray Spectrometry* 34, 160–163.
- RIESEMEIER, H., MÜLLER, B. R. & RADTKE, M. (2007). ID-02-2, 7T-WLS-BAMline. Technical report, Bundesanstalt für Materialforschung.
- RINIO, M. (1996). Messung der lokalen Ladungsträgerrekombination in multikristallinen Si-

- liziunsolarzellen mit der Methode der Kurzschlussstromtopografie. Master's thesis, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- RINIO, M. (2004). *Untersuchung der prozessabhängigen Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in Siliziumsolarzellen*. Ph. D. thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- RINIO, M., HAUSER, A. & MÖLLER, H. J. (2003). Topography correlation - a powerful tool applied to the visualisation of remote plasma hydrogen passivation effects. In *Photovoltaic energy conversion : WCPEC-3 : proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion : joint conference of 13th PV Science & Engineering Conference : 30th IEEE PV Specialists Conference : 18th European PV Socialists Conference, Osaka, Japan*.
- RINIO, M., PETERS, S., WERNER, M., LAWERENZ, A. & MÖLLER, H. J. (2002). Measurement of the normalized recombination strenght of dislocations in multicrystalline silicon solar cells. *Solid State Phenomena* 82-84, 701–706.
- RYNINGEN, B., SULTANA, K. S., STUBHAUG, E., LOHNE, O. & HJEMÅS, P. C. (2007). Dislocation Clusters in Multicrystalline Silicon. In *Proceedings of the 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy*.
- SARING, P., RUDOLF, C., STOLZE, L. & SEIBT, M. (2009). Light-beam-induced current measurements on copper-nickel co-contaminated Cz-silicon bicrystals. *Materials Science And Engineering B159-60*, 216–218.
- SCHMIDT, J. (1998). *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*. Ph. D. thesis, Universität Hannover.
- SCHOLZ, S. (2008). *Kohlenstoff in EFG-Silizium: Verteilung und Einfluss auf die Rekombinationseigenschaften*. Ph. D. thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- SCHRÖTER, W. & CERVA, H. (2002). Interaction of Point Defects with Dislocations in Silicon and Germanium: Electrical and Optical Effects. *Solid State Phenomena* 85-86, 67–144.
- SCHRÖTER, W., SEIBT, M. & GILLES, D. (1991). High-Temperature Properties of 3d Transition Elements in Silicon. *Materials Science And Technology* 4, 539 –590.
- SCHULTZ, O., GLUNZ, S. W., RIEPE, S. & WILLEKE, G. P. (2006). High-Efficiency Solar Cells on Phosphorus Gettered Multicrystalline Silicon Substrates. *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* 14, 711 – 719.
- SECCO D' ARAGONA, F. (1972). Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* 119, 948 – 951.
- SEIBT, M., GRIESS, M., ISTRATOV, A. A., HEDEMAN, H., SATTLER, A. & SCHRÖTER, W. (1998). Formation and properties of copper silicide precipitates in silicon. *Physica Status*

- Solidi A-Applied Research* 166(1), 171–182.
- SEIBT, M., KHALIL, R., KVEDER, V. & SCHRÖTER, W. (2009). Electronic states at dislocations and metal silicide precipitates in crystalline silicon and their role in solar cell materials. *Applied Physics A-materials Science & Processing* 96(1), 235–253.
- SEIBT, M., KVEDER, V., SCHRÖTER, W. & VOSS, O. (2005). Structural and electrical properties of metal impurities at dislocations in silicon. *Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science* 202(5), 911–920.
- SEIBT, M., SATTLER, A., RUDOLF, C., VSS, O., KVEDER, V. & SCHRÖER, W. (2006). Gettering in silicon photovoltaics: current state and future perspectives. *phys. stat. sol. (a)* 203(4), 696–713.
- SEIFERT, W., BAUER, J., ERKO, HOLLA, M., GRÜNDIG-WENDROCK, B., KITTLER, M., KNOPF, C., MARTINEZ-CRIADO, G., TRUSHIN, M., VYVENKO, O. & ZIZAK, I. (2009). Fe/Cu precipitation at Si nitride and Si carbide particles in intentionally contaminated block cast silicon. In *3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, SINTEF/NTNU, Trondheim NORWAY*.
- SEIFERT, W., MORGENSTERN, G. & KITTLER, M. (1993). Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon. *Semicond. Sci. Technol.* 8, Semicond. Sci. Technol.
- SEIFERT, W., VYVENKO, O. F., ARGUIROV, T., ERKO, A., KITTLER, M., RUDOLF, C., SALOME, M., TRUSHIN, M. & ZIZAK, I. (2009). Synchrotron microscopy and spectroscopy for analysis of crystal defects in silicon. *Phys. Status Solidi C*, 1–7.
- SHEN, B., SEKIGUCHI, T., JABLONSKI, J. & SUMINO, K. (1994). Gettering of copper by bulk stacking faults and punched-out dislocations in Czochralski-grown silicon. *Journal Applied Physics* 76, 4540 – 4546.
- SHEN, B., ZHANG, X. Y., YANG, K., CHEN, P., ZHANG, R., SHI, Y. & ZHENG, Y. D. (1997). Gettering of Fe impurities by bulk stacking faults in Czochralski-grown silicon. *Applied Physics Letters* 70(14), 1876 – 1878.
- SHOCKLEY, W. & READ, W. (1952). Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* 87(5), 335 – 342.
- SIAD, M., KEFFOUS, A., MAMMA, S., BELKACEM, Y. & MENARI, H. (2004). Correlation between series resistance and parameters of Al/n-Si and Al/p-Si Schottky barrier diodes. *Applied Surface Science* 236, 366 – 376.
- SIMON, J. & PERICHAUD, I. (1996). Influence of oxygen on the recombination strength of dislocations in silicon wafers. *Materials Science and Engineering B36*, 183 – 186.

- SUMINO, K. (1999). Impurity Reaction with Dislocations in Semiconductors. *phys. stat. sol. (a)* 171, 111 – 122.
- SUMINO, K., YONENAGA, I., IMAI, M. & ABE, T. (1983). Effects of nitrogen on dislocation behavior and mechanical strength in silicon crystals. *Journal Applied Physics* 54, 335 – 342.
- TAN, T. Y., GARDNER, E. E. & TICE, W. K. (1977). Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si. *Applied Physics Letters* 30, 175 – 176.
- THOMPSON, A., LINDAU, I., ATTWOOD, D., LIU, Y., GULLIKSON, E., PIANETTA, P., HOWELLS, M., ROBINSON, A., KIM, K.-J., SCOFIELD, J., KIRZ, J., UNDERWOOD, J., KORTRIGHT, J., WILLIAMS, G. & WINICK, H. (2009). X-ray data booklet. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720.
- TOMPKINS, H. G. & IRENE, E. A. (Hrsgg.) (2005). *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing & Springer-Verlag GmbH & Co. KG.
- TRINITY COLLEGE DUBLIN (2012). Ellipsometry. URL <https://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>. Letzter Zugriff am 21.12.2012.
- TRUSHIN, M., SEIFERT, W., VYVENKO, O., BAUER, MARTINEZ-CRIADO, G., SALOME, M. & KITTLER, M. (2010). XBIC/I-XRF/I-XAS analysis of metals precipitation in block-cast solar silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 254 – 258.
- TURUT, A., SAGLAM, M., EFEUGLU, H., YALCIN, N., YILDIRIM, M. & ABAY, B. (1995). Interpreting the nonideal reverse bias C-V characteristics and importance of the dependence of Schottky barrier height on applied voltage. *Physica B* 205, 41 – 50.
- VANHELLEMONT, J., SIMOEN, E., KANIAVA, A., LIBEZY, M. & CLAEYS, C. (1995). Impact of oxygen related extended defects on silicon diode characteristics. *Journal Applied Physics* 77, 5669 – 5676.
- VYVENKO, O. F., BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A., HIESLMAYER, H., THOMPSON, A. C., SCHINDLER, R. & WEBER, E. R. (2002). X-ray beam induced current - a synchrotron radiation based technique for the in situ analysis of recombination properties and chemical nature of metal clusters in silicon. *Journal of Applied Physics* 91(6), 3614–3617.
- VYVENKO, O. F., BUONASSISI, T., ISTRATOV, A. A. & WEBER, E. R. (2004). X-ray beam induced current/microprobe x-ray fluorescence: synchrotron radiation based x-ray microprobe techniques for analysis of the recombination activity and chemical nature of metal impurities in silicon. *Journal Of Physics-Condensed Matter* 16(2, Sp. Iss. SI), S141–S151. 7th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors, LILLE, FRANCE, MAY 25-29, 2003.
- WAGEMANN, H.-G. & ESCHRICHT, H. (2007). *Photovoltaik* (2 Aufl.). B. G. Teubner Verlag.

- WALTER, J. & KRAUSE, A. (2012). The Influence of Oxygen Precipitates on the Diffusion Velocity of Copper in the Bottom Parts of mc-Si Ingots. *Energy Procedia* 27, 59 – 65.
- WEBER, E. R. (1983). Transition-Metals In Silicon. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 30(1), 1–22.
- WEBER, M. J. (2003). *Handbook of Optical Materials*. CRC Press.
- WILLEKE, G. P. (2009). Höchsteffiziente Multikristalline Silizium-Solarzellen. URL http://www.uni-leipzig.de/~fahl/FAHL2009/Vortrag_Willeke.pdf. Letzter Zugriff am 08.10.2014.
- WÜRZNER., S. (2012). *Untersuchung der Versetzungsentstehung und -verteilung bei der Kristallisation von multikristallinem Silizium*. Ph. D. thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- ZIERER, R. (2014). *Wechselwirkungen von interstitiellem Eisen mit Defekten im multikristallinen Silizium*. Ph. D. thesis, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik, Institut für Experimentelle Physik.
- ZIERER, R., WÜRZNER, S., KRESSNER-KIEL, D. & MÖLLER, H. J. (2011). Investigation of impurity incorporation in multicrystalline silicon by surface photo voltage measurements. In *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg*.
- ZUSCHLAG, A., OHL, S., BERNHARD, J., MORHENN, H., EBSER, J., JUNGE, J., SEREN, S. & HAHN, G. (2010). μ XRF investigations on the influence of solar cell processing steps on iron and copper precipitates in multicrystalline silicon. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*.

Anhang A: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mit der Spektralen Ellipsometrie

Schichtdicken hergestellter Schottky-Strukturen, die mit der Spektralen Ellipsometrie ermittelt wurden.

Probe	d(Al) [nm]	d(SiO ₂) [nm]	d(Al ₂ O ₃) [nm]
monokristalline Solarzelle	8,1	2,7	2,2
	9,7	2,0	2,0
	9,7	0	2,7
	11,9	2,8	0
	12,7	2,7	0
monokristalliner Wafer	9,3	2,0	2,0
	10,2	2,0	2,0
	10,3	0	2,8
	11,8	0	2,9
	14,1	2,9	0
Ref2 ₈₃	12,7	1,7	5,8
Ref2 ₈₄	15,3	2,6	5,5
Ref2 ₈₅	13,4	1,6	5,3
Fe ₈₁	16,8	0	5,0
Fe ₈₂	14,6	0	5,2
Fe ₈₃	16,6	0,6	3,6
D ₂ b	13,0	1,9	5,0
Ref3 ₁ b	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
D ₃ b	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt

Anhang B: Versetzungen Typ A und Typ B

Anhand von Stichproben wurden Versetzungsanordnungen in Solarzellen lokal hinsichtlich ihrer Rekombinationsaktivität und der Hintergrunddiffusionslängen untersucht. Die Ergebnisse wurden in den Abbildungen 7.7, 7.6 und 7.5, beziehungsweise in den Abbildungen 7.10, 7.9 und 7.8 in Abschnitt 7.2.2 in Form von Boxplots dargestellt. Folgende Tabelle führt jeweils die Anzahl der Messwerte pro Probe (Solarzellenausschnitt) und Versetzungskategorie (siehe Abschnitt 7.2.1) auf.

Anzahl der Messwerte pro Probe und Versetzungskategorie Versetzungskategorie zur Bestimmung der Rekombinationsstärke von Versetzungsanordnungen und der Hintergrunddiffusionslänge.

Solarzelle	Lage lateral	Anzahl der Proben	Kategorie der Versetzungsanordnung	Anzahl der Messwerte Γ und L_0
Ref2 ₄₈	Mittenregion	2	Typ A	13
Ref2 ₄₈	Mittenregion	2	Typ B	6
Ref2 ₄₈	Randregion	2	Typ A	9
Ref2 ₄₈	Randregion	2	Typ B	7
Ref2 ₈₄	Mittenregion	2	Typ A	8
Ref2 ₈₄	Mittenregion	2	Typ B	9
Ref2 ₈₄	Randregion	1	Typ A	5
Ref2 ₈₄	Randregion	1	Typ B	6
Ref2 ₉₆	Mittenregion	2	Typ A	11
Ref2 ₉₆	Mittenregion	2	Typ B	6
Ref2 ₉₆	Randregion	2	Typ A	6
Ref2 ₉₆	Randregion	2	Typ B	5
Fe ₅₄	Mittenregion	2	Typ A	7
Fe ₅₄	Mittenregion	2	Typ B	17
Fe ₅₄	Randregion	1	Typ A	5
Fe ₅₄	Randregion	1	Typ B	7
Fe ₈₃	Mittenregion	2	Typ A	6
Fe ₈₃	Mittenregion	3	Typ B	16
Fe ₈₃	Randregion	1	Typ A	6

Fortsetzung auf der nächsten Seite ...

Solarzelle	Lage lateral	Anzahl der Proben	Kategorie der Versetzungsanordnung	Anzahl der Messwerte Γ und $L0$
Fe ₈₃	Randregion	1	Typ B	1
Fe ₉₁	Mittenregion	2	Typ A	14
Fe ₉₁	Mittenregion	2	Typ B	4
Fe ₉₁	Randregion	1	Typ A	7
Fe ₉₁	Randregion	2	Typ B	11
Cu ₄₉	Mittenregion	2	Typ A	9
Cu ₄₉	Mittenregion	2	Typ B	13
Cu ₄₉	Randregion	1	Typ A	7
Cu ₄₉	Randregion	1	Typ B	6
Cu ₈₃	Mittenregion	2	Typ A	9
Cu ₈₃	Mittenregion	2	Typ B	8
Cu ₈₃	Randregion	1	Typ A	6
Cu ₈₃	Randregion	1	Typ B	1
Cu ₉₅	Mittenregion	2	Typ A	5
Cu ₉₅	Mittenregion	2	Typ B	5
Cu ₉₅	Randregion	1	Typ A	9
Cu ₉₅	Randregion	2	Typ B	9
FeCu ₈₆	Mittenregion	2	Typ A	6
FeCu ₈₆	Mittenregion	2	Typ B	7
FeCu ₈₆	Randregion	2	Typ A	8
FeCu ₈₆	Randregion	2	Typ B	6

Anhang C: Typ C Versetzungen

In Abschnitt 7.2.3 wurden stark lokalisierte Versetzungen untersucht, die oft um Ausscheidungen beobachtet wurden. Nachstehende Tabelle fasst die ermittelten normalisierten Rekombinationsstärken Γ sowie die Hintergrunddiffusionslängen L_0 zusammen.

Rekombinationsstärken stark lokalisierter Versetzungen und zugehörige Hintergrunddiffusionslängen.

Probe	Blockhöhe [%]	Mitte (M) / Rand (R)	Γ	L_0 [μm]
Cu ₉₅	95,2	M	0,0550	68
Cu ₉₅	95,2	M	0,0500	66
Cu ₉₅	95,2	M	0,0320	74
Cu ₈₃	83,4	M	0,0014	104
Cu ₈₃	83,4	M	0,0470	76
Cu ₈₃	83,4	R	0,0046	122
Cu ₈₃	83,4	R	0,0009	106
Cu ₈₃	83,4	R	0,0350	114
Fe ₅₄	54,1	M	0,0004	178

Anhang D: Flächenanteile rekombinationsaktiver Versetzungen

Bei zuvor als maximal ermittelter Hintergrunddiffusionslänge L_0 wurden die Flächenanteile bestimmt, die auf Solarzellenproben von Versetzungen mit messbarer Reaktionsaktivität belegt sind. Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse über alle Rekombinationsstärken bis $\Gamma = 0,1$ aus den Mittenbereichen, beziehungsweise aus den Randbereichen der Solarzellen.

Flächenanteile rekombinationsaktiver Versetzungen am Gesamtinventar im Probenausschnitt bei als maximal ermittelter Hintergrunddiffusionslänge im Mittenbereich der Zellen.

Probe	Blockhöhe [%]	$L_{0,max}$ [μm]	Anteil aktiver Versetzungen [%]
Ref2 ₉₆ a	95,6	246	83,7
Ref2 ₉₆ b	95,6	226	73,4
Ref2 ₈₄ a	84,3	308	67,2
Ref2 ₈₄ b	84,3	218	63,9
Ref2 ₄₈ a	48,4	402	81,8
Ref2 ₄₈ b	48,4	340	85,7
Fe ₉₁ a	90,8	148	88,9
Fe ₉₁ b	90,8	144	82,4
Fe ₈₃ a	83,0	154	76,1
Fe ₈₃ b	83,0	150	70,8
Fe ₅₄ a	54,1	254	92,2
Fe ₅₄ b	54,1	262	87,2
Cu ₉₅ a	95,2	94	88,8
Cu ₉₅ b	95,2	94	82,9
Cu ₈₃ a	83,4	118	74,6
Cu ₈₃ b	83,4	114	73,1
Cu ₅₅ a	55,3	138	84,4
Cu ₅₅ b	55,3	116	63,9
FeCu ₈₆ a	86,3	178	82,6
FeCu ₈₆ b	86,3	134	84,7

Anteil rekombinationsaktiver Versetzungen am Gesamtinventar im Probenausschnitt bei als maximal ermittelter Hintergrunddiffusionslänge. Die Proben stammen aus den Randbereichen der Zellen.

Probe	Blockhöhe [%]	$L_{0,max}$ [μm]	Anteil aktiver Versetzungen [%]
Ref2 ₉₆ c	95,6	206	84,0
Ref2 ₈₄ c	84,3	280	75,9
Ref2 ₄₈ c	48,4	252	80,0
Fe ₉₁ c	90,8	176	81,6
Fe ₈₃ c	83,0	172	87,2
Fe ₅₄ c	54,1	178	80,9
Cu ₉₅ c	95,2	110	85,9
Cu ₈₃ c	83,4	116	65,5
Cu ₅₅ c	55,3	120	70,8
FeCu ₈₆ c	86,3	150	85,7

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans Joachim Möller, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte. Unter seiner Obhut konnte ich viele Einblicke in ein spannendes und methodisch sehr abwechslungsreiches Forschungsthema gewinnen. Für die Übernahme des zweiten Gutachtens bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Johannes Heitmann.

Weiterer Dank geht an Frau Dr. Barbara Abendroth, Frau Dr. Claudia Funke und Herrn Prof. Dr. Joachim Bollmann sowie den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. Dirk. C. Meyer und Herrn Prof. Dr. Johannes Heitmann, bei denen ich stets ein offenes Ohr fand und die Bereitschaft zur Diskussion oder auch zur praktischen Unterstützung. Bei den Synchrotronmessungen am BESSY unterstützte uns das Team der BAMline, insbesondere Herr Dr. Uwe Reinholz, Herr Günter Buzanich und Herr Dr. Martin Radtke. Den Verantwortlichen und Mitarbeitern der Werkstätten und der Laboratorien der physikalischen und der chemischen und Institute, sowie dem Institut für Nichteisenmetallurgie danke ich für die überaus motivierte Unterstützung bei der technischen Planung und Umsetzung spezieller experimenteller Versuche. Ganz großer Dank gilt auch unserer Arbeitsgruppe, besonders unserer kleinen, heterogenen Bürogemeinschaft, in der gelegentlich wundersame Diskussionen innerhalb und außerhalb methodischer Grenzen entstanden sind. Thomas Kaden - auch für so manche Feierabendstunde, Felix Dreckschmidt, Thomas Wagner und Romy Rietzschel. Der Graduiertenschule Photovoltaik danke ich für den regen interdisziplinären Austausch. Frank Martin, der für die größeren und kleineren administrativen Probleme immer ansprechbar war.

Dr. Jörg Meier und Kirstin Kleeberg danke ich für ihren ausdauernden Diskussionswillen und ihren hingebungsvollen Einsatz bezüglich einiger motivationaler und Formfragen. Ich danke all denen, die eine besondere Rolle in meinem Leben eingenommen haben, insbesondere meiner Familie, für die stete Zuversicht und ihre Unterstützung. Von ganzem Herzen danke ich Dir, Martin, und unseren Mädels - besonders für den starken Rückhalt und die Zeit, die auch ihr für meine Arbeit geopfert habt.

Heinz von Förster danke ich für seine rettende Erklärung, die er wohl den Worten Albertus Magnus entliehen hat:

"Und es ist nicht, dass A auf B wirkt und B auf A,
sondern beide wirken gemeinsam, zusammen."